



# Endommagement laser en régime nanoseconde dans les couches minces de mixtures d'oxydes métalliques et dans les composants microstructurés

Xinghai Fu

## ► To cite this version:

Xinghai Fu. Endommagement laser en régime nanoseconde dans les couches minces de mixtures d'oxydes métalliques et dans les composants microstructurés. Optique / photonique. Aix-Marseille Université, 2012. Français. NNT: . tel-00942171

**HAL Id: tel-00942171**

**<https://theses.hal.science/tel-00942171>**

Submitted on 4 Feb 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE CENTRALE MARSEILLE

---

**THESE**

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**

délivré par l'ECOLE CENTRALE MARSEILLE

**Ecole Doctorale** : Physique et Sciences de la Matière

---

**Endommagement laser en régime nanoseconde  
dans les couches minces de mixtures d'oxydes  
métalliques et dans les composants microstructurés**

---

soutenue publiquement le **17 décembre 2012** par

**Xinghai FU**

**Discipline** : Optique, Photonique et Traitement d'Image

**Rapporteurs** : Jean Marc Frigerio, Université Pierre et Marie Curie, Paris, Professeur

Franck Delmotte, Institut d'Optique Graduate School, Palaiseau, MCF HdR

**Examineurs** : Christophe Coupeau, Université de Poitiers, Professeur

Jacques Liandrat, Ecole Centrale Marseille, Professeur

**Directeurs de thèse** : Mireille Commandré, Ecole Centrale Marseille, Professeur

Laurent Gallais, Ecole Centrale Marseille, MCF HdR

---

Institut Fresnel – CNRS UMR 6133

Ecole Centrale Marseille – Aix Marseille Université



## Remerciement

Étant un étudiant étranger, j'ai apprécié cette occasion d'étudier en France pendant trois ans pour obtenir le diplôme de docteur. Ce que ce séjour en France me laissera sera des connaissances scientifiques, la richesse de l'amitié, un voyage agréable, un souvenir inoubliable.

Ce travail de thèse, financé par China Scholarship Council (CSC), a été effectué au sein de l'équipe Interaction Laser Matière (ILM) de l'Institut Fresnel (UMR 7249).

Je tiens tout d'abord à remercier Mireille COMMANDRE (directeur de thèse) et Laurent GALLAIS (co-directeur de thèse). Ils ont une époustouflante capacité à la recherche sur l'interaction laser matière. Ils ont su me guider et canaliser mes maints égarements pendant trois ans ! Je leur suis infiniment reconnaissant de m'avoir suivi, conseillé et encouragé au cours de cette thèse, tout en m'accordant une grande liberté d'action et la possibilité de voyager.

Je remercie très vivement M. Jean Marc Frigerio, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et M. Franck Delmotte, maître de conférences à l'Institut d'Optique Graduate School, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je suis également très sensible à l'honneur que me fait M. Christophe Coupeau, professeur à l'Université de Poitiers, et M. Jacques Liandrat, professeur à l'Ecole Centrale Marseille, en participant à l'évaluation de ce travail.

Ma reconnaissance va ensuite spontanément aux permanents de l'équipe, Frank WAGNER, Jean-Yves NATOLI et Hassan AKHOUAYRI, ainsi que Frédéric ZOLLA dans l'équipe de CLARTE, pour leurs aides et conseils pendant la thèse.

Je remercie tout les membres du bureau 222. Merci à Benoit qui m'avait beaucoup aidé sur la manip ; merci à Céline, mon meilleur professeur en français, qui m'a énormément aidé sur le perfectionnement de la langue française ; merci à Oliver et Benjamin, qui m'ont répondu à plein de questions diverses ; merci à Simon, avec qui j'ai pu avoir des discussions allant bien au-delà de la physique. Merci à mes collègues dans l'équipe d'ILM et l'équipe ancienne de MAP2, Romain, Marc, Dam-Bé, Césaire, Marie, Ayman, David, ... merci pour leur accueil, leurs conseils et leur bonne humeur. Je remercie tout particulièrement mon collègue Guillaume DEMESY, qui m'a beaucoup aidé pendant la thèse.

Je voudrais profiter de cette occasion pour remercier tout mes meilleurs amis chinois, Yi RUAN, Ting ZHANG, Yi ZHANG, Da SHU, ... avec qui j'ai été très heureux de partager les trois ans, en bavardant, en faisant la cuisine, et en voyageant ensemble.



Un grand merci aux personnels administratifs et aux membres du service informatique, qui nous rendent chaque jour la tâche plus facile. Je remercie également l'ensemble de l'Institut Fresnel.

Un grand merci à tous nos partenaires de recherche qui ont rendu possible ce travail, le Centre de Recherche Laser de Vilnius en Lituanie, le Laser Zentrum Hannover en Allemagne et l'entreprise Silios Technologies en France.

Je remercie de tout cœur l'ensemble de ma famille qui m'a toujours soutenue. J'adresse un grand merci en particulier à mes parents sans qui rien de tout cela n'aurait été possible.

感谢我亲爱的爸爸妈妈，感谢在生命中帮助过我的每一个人！

# Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>5</b>
------------------------------------	----------

<b>Chapitre 1 Le phénomène de l'endommagement laser .....</b>	<b>9</b>
---	----------

1.1 Introduction .....	10
1.2 Les lasers de puissance et leurs applications .....	10
1.2.1 Génération de la lumière laser .....	10
1.2.1.2 Les lasers continus .....	10
1.2.1.1 Les lasers impulsionnels .....	10
1.2.2 Les lasers de puissance .....	12
1.2.3 Quelques applications des lasers de puissance .....	13
1.2.3.1 Applications scientifiques .....	13
1.2.3.2 Applications industrielles .....	17
1.2.3.3 Applications médicales .....	18
1.3 Généralités sur les mécanismes de l'endommagement laser .....	19
1.3.1 Effets électromagnétiques .....	20
1.3.1.1 Claquage diélectrique .....	20
1.3.1.2 Exaltation du champ électrique .....	21
1.3.1.3 Autofocalisation .....	21
1.3.2 Effets thermiques .....	21
1.3.2.1 Absorption volumique .....	21
1.3.2.2 Absorption de surface .....	22
1.3.2.3 Effets thermomécaniques .....	23
1.3.3 Autres effets .....	23
1.2.3.1 Les effets du plasma .....	23
1.2.3.2 Effet Brillouin .....	23
1.3.3.3 Effets cumulatifs .....	24
1.4 Conclusion .....	24

<b>Chapitre 2 Techniques expérimentales .....</b>	<b>25</b>
---	-----------

2.1 Introduction .....	26
2.2 Généralités sur la mesure de l'endommagement laser .....	26
2.2.1 Procédure <i>I-on-I</i> .....	28
2.2.2 Procédure <i>S-on-I</i> .....	28
2.2.3 Procédure <i>R-on-I</i> .....	29
2.2.4 Procédure Raster-scan .....	30
2.3 Un banc dédié à la mesure de tenue au flux .....	30
2.3.1 Présentation du dispositif expérimental .....	31
2.3.2 Contrôle expérimental des conditions de tir .....	32
2.3.2.1 Profil spatial et temporel du faisceau .....	32
2.3.2.2 Stabilité en énergie .....	34

2.3.2.3 Stabilité spatiale du faisceau focalisé.....	35
2.3.2.4 Précision des mesures .....	37
2.3.3 Détection de l'endommagement du matériau.....	38
2.3.4. Morphologies .....	40
2.4 Caractérisation non-destructive des couches minces optiques.....	40
2.4.1 Spectrophotométrie .....	40
2.4.1.1 Détermination des fractions volumiques pour les mixtures .....	41
2.4.1.2 Détermination de la largeur de bande interdite .....	42
2.4.2 Spectroscopie de photoélectrons X .....	44
2.4.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.....	45
2.4.4. Diffraction X .....	46
2.4.5. Microscopie à force atomique, diffusion.....	47
2.5 Conclusion .....	48

## **Chapitre 3 Modélisation de l'initiation de l'endommagement laser en régime nanoseconde : défaut, modèle thermique et modèle statistique**

.....	<b>49</b>
3.1 Modèle thermique .....	51
3.1.1 Introduction sur la modélisation électromagnétique pour le calcul de l'absorptivité.....	51
3.1.2 Modélisation du problème radiatif en 3D.....	52
a. Notation.....	52
b. Problème électromagnétique.....	53
c. Formulation faible et troncature des domaines .....	56
d Analyse du problème thermique .....	57
3.1.3 Modélisation du problème radiatif en 2D.....	59
3.2 Modélisation des comportements statistiques des phénomènes d'endommagement laser...	60
3.2.1 Contexte .....	60
3.2.2 Modèles statistiques .....	61
3.2.2.1 Modèle statistique gaussien .....	62
3.2.2.2 Modèle statistique en loi de puissance .....	63
3.3 Couplage entre approche statistique et modèle thermique de l'endommagement laser .....	64
3.3.1 L'absorption d'une particule.....	65
3.3.2 Fluence critique.....	68
3.3.3 Distribution de la densité des précurseurs en fonction de la fluence.....	70
3.3.4 Influence des paramètres du modèle thermique sur les courbes de probabilité d'endommagement théoriques .....	71
3.3.4.1 Influence de l'indice complexe du défaut et du matériau hôte.....	72
3.3.4.2 Influence des limites de la taille de défaut.....	74
3.3.4.3 Influence de la conductivité thermique du matériau hôte .....	75
3.3.4.4 Influence de la température critique.....	76
3.3.4.5 Influence de la masse volumique et de la capacité calorifique .....	76
3.4 Conclusion .....	77

## **Chapitre 4 Endommagement laser dans les composants**

### **microstructurés et distribution du champ électromagnétique .....79**

4.1 Introduction .....	80
4.2 Etude d'une couche d'or .....	81
4.2.1 Conditions de test .....	81
4.2.2 Résultats expérimentaux .....	82
4.2.3 Conditions de calcul .....	83
4.2.4 Résultats théoriques .....	83
4.2.4 Effet du profil spatial du faisceau laser .....	85
4.3 Etude de la tenue au flux d'un miroir de phase .....	87
4.3.1 Description du miroir de phase .....	88
4.3.2 Structures étudiées .....	89
4.3.3 Tests de tenue au flux .....	90
4.3.3.1 Influence de la hauteur de marche .....	90
4.3.3.2 Influence du désalignement .....	91
4.3.4 Effet de la distribution du champ électrique .....	92
4.4 Conclusion .....	95

## **Chapitre 5 Etude de l'endommagement laser dans les couches minces**

### **de mixtures d'oxydes métalliques .....97**

5.1 Etat de l'art .....	99
5.2 Echantillons et méthode de dépôt .....	101
5.3 Mixtures de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ .....	102
5.3.1 Analyse des mesures spectrophotométriques .....	103
5.3.2 Diffraction X .....	104
5.3.3 AFM et Mesures de diffusion .....	105
5.3.4 Concentrations atomiques par RBS .....	105
5.3.5 Mesures d'endommagement laser à 1064 nm .....	106
5.3.5.1 Procédure de test .....	106
5.3.5.2 Seuils d'endommagement .....	107
5.3.5.3 Courbes de probabilité .....	108
5.3.5.4 Morphologies .....	109
5.3.5.5 Densité de précurseurs en fonction de la fluence .....	110
5.3.5.6 Température critique .....	113
5.3.5.7 Influence de la conductivité thermique .....	114
5.3.5.8 Influence de la géométrie du défaut .....	115
5.4 Mixtures $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .....	116
5.4.1 Caractérisation non-destructive .....	116
5.4.1.1 Analyse de la composition .....	116
5.4.1.2 Mesures spectrophotométriques .....	117
5.4.1.3 Analyse structurelle .....	118

5.4.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm.....	119
5.4.2.1 Seuil d'endommagement.....	119
5.4.2.2 Morphologies .....	120
5.4.2.3 Distribution de densité de précurseurs .....	122
5.4.2.4 Température critique et la nature de défaut .....	123
5.5 Mixtures HfO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	124
5.5.1 Caractérisation non-destructive.....	124
5.5.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm.....	125
5.5.2.1 Seuils d'endommagement.....	125
5.5.2.2 Morphologies d'endommagement .....	127
5.5.2.3 Densité de précurseurs .....	128
5.5.2.4 Température critique et nature de défaut.....	129
5.6 Etude sur les échantillons de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	130
5.6.1 Caractérisation non-destructive.....	130
5.6.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm.....	131
5.6.2.1 Seuil d'endommagement.....	131
5.6.2.2 Morphologies .....	133
5.6.2.3 Densité de précurseurs .....	134
5.6.2.4 Température critique et nature de défaut.....	136
5.7 Vue d'ensemble des résultats .....	137
5.8 Conclusion .....	140
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>143</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>145</b>
<b>Annexe A. Liste de publications .....</b>	<b>153</b>
<b>Conférence nationale : .....</b>	<b>154</b>
<b>Annexe B. Publication Optics Express.....</b>	<b>155</b>

# Introduction générale

Les lasers de puissance ont actuellement des applications extrêmement diversifiées dans le domaine industriel (découpe, usinage, soudure...), médical (chirurgie, ophtalmologie, dermatologie, thérapies...), la défense (programmes National Ignition Facility ou Laser MegaJoule), le spatial (sondes de type LIDAR ou LIBS), ou des grands projets scientifiques (PETAL, HIPER, et autres grandes chaînes laser...). Or depuis la réalisation du premier laser dans les années 60, une des principales limitations en puissance et durée de vie de ce type de source est la dégradation des optiques sous flux. Ceci est un frein majeur au développement des systèmes lasers et de leurs applications. La première mise en évidence de ce phénomène ‘d’endommagement laser’ remonte au milieu des années 60. Depuis cette époque, de nombreux travaux ont eu lieu dans la communauté scientifique pour comprendre les mécanismes fondamentaux gouvernant ces effets et améliorer les techniques de fabrication et de conception des composants et systèmes lasers. Il existe d’ailleurs une base de données impressionnante sur le sujet comme en témoignent les recueils de la conférence annuelle "Laser damage in optical materials"[1]. Cette thématique est cependant en constant renouvellement : d’une part les récents développements permettent d’atteindre des puissances de plus en plus élevées (du milliwatt dans les années 70 nous sommes passés à plusieurs kilowatt en continu et au petawatt en impulsif...) et des systèmes de plus en plus compacts (lasers pompés par diode par exemple), d’autre part les technologies de fabrication des composants optiques évoluent. L’étude des phénomènes d’endommagement laser est en conséquence un point clef pour l’amélioration de la tenue au flux de l’ensemble des composants optiques et le développement de nouvelles applications.

Dans ce contexte, l’équipe ILM (Interaction Laser Matière) de l’Institut Fresnel travaille sur cette thématique depuis presque vingt ans et de nombreuses thèses y ont été consacrées. Elles ont permis le développement d’outils expérimentaux et théoriques et l’obtention de résultats particulièrement sur la tenue au flux des cristaux non linéaires (thèses de Anne Hildenbrand en 2008 [2], Jérémie Capoulade en 2008 [3] et Benoit Bussière en 2010 [4]) et des composants en couches minces (thèses de Bertrand Bertussi en 2005 [5], Hélène Krol en 2006 [6] et Benoit Mangote en 2011 [7]).

Notre travail s’inscrit ainsi dans la continuité de ces travaux et plus spécifiquement deux aspects ont été traités au cours de cette thèse. Le premier concerne le développement d’outils de simulation des phénomènes d’endommagement laser. En effet, il est essentiel pour interpréter les résultats expérimentaux et comprendre les phénomènes, de disposer d’outils de simulation de l’interaction laser matière aux échelles micrométriques et nanométriques et aux différentes échelles temporelles. Ces outils multiphysiques ont pour objectif la compréhension des mécanismes à l’origine de l’endommagement laser, et l’amélioration de la tenue au flux de composants en les mettant en jeu dans la

conception. Le deuxième porte sur l'étude de la tenue au flux en régime nanoseconde et proche infrarouge de matériaux pour les couches minces optiques. Les matériaux étudiés sont des mixtures d'oxydes métalliques ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) et de silice déposées par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS). Ces mixtures représentent aujourd'hui une solution particulièrement intéressante parmi les différentes voies possibles dans l'amélioration de la tenue au flux des couches minces optiques grâce à leurs propriétés optiques (indice de réfraction), électroniques (la largeur de bande interdite), et thermomécaniques ajustables avec la proportion des matériaux les constituant. Elles permettent également dans certains cas d'obtenir de faibles pertes optiques et de diminuer les contraintes internes. Leur comportement sous flux laser nanoseconde est cependant totalement inconnu et étudié de façon exhaustive pour 1064 nm, 12 ns dans cette thèse. Ces travaux sont réalisés en collaboration avec le Laser Zentrum Hannover et l'université de Vilnius.

Le chapitre 1 est consacré à une brève description des différents types de lasers de puissance et de leurs applications les plus communes. Nous évoquerons ensuite les mécanismes généraux intervenant dans le processus d'endommagement laser induit par ces sources.

Le chapitre 2 se concentre sur la métrologie de l'endommagement laser. Nous y présenterons les procédures expérimentales utilisées lors des mesures de tenue au flux. Dans un second temps nous décrirons le dispositif expérimental qu'il a été nécessaire de développer dans le cadre de ces travaux. Nous ferons enfin une brève description des techniques de caractérisation employées.

Nous présentons ensuite dans le chapitre 3 les différents outils de modélisation de l'interaction laser matière en régime nanoseconde que nous avons utilisés au cours de cette thèse. Tout d'abord la méthode basée sur les éléments finis (FEM) permet le calcul de la répartition du champ et des pertes électromagnétiques dans un échantillon avec des géométries de structure et de défauts totalement arbitraires contrairement à la théorie de Mie qui est souvent utilisée dans les modélisations de l'endommagement initié par des défauts sphériques. Un modèle de diffusion de la chaleur permet ensuite d'en déduire les répartitions de température photo-induites. En complément de cette approche physique du mécanisme d'endommagement laser, nous présentons enfin les modèles statistiques permettant de calculer les probabilités d'endommagement en fonction de la fluence et d'accéder aux caractéristiques des défauts, telle que la densité de précurseurs. Nous étudierons également, en couplant modèle statistique et physique, l'influence de différents paramètres des couches et des défauts sur les probabilités d'endommagement mesurées.

Dans le quatrième chapitre, la méthode basée sur les éléments finis est employée pour l'interprétation du comportement en termes d'endommagement de différents types d'échantillons : une couche d'or déposée sur un substrat de silice irradiée par un laser 1064 nm, 12 ns permet d'illustrer l'intérêt du modèle dans le cas

d'endommagement d'origine thermique; puis un composant d'optique diffractive est étudié dans des conditions d'irradiation similaires. Dans ce dernier cas, nous montrons en comparant expérience et modélisation que la distribution du champ électromagnétique et les intensifications du champ au voisinage des structures peuvent être à l'origine de l'endommagement.

Finalement dans le chapitre 5 nous présentons une étude exhaustive de différentes mixtures d'oxydes métalliques avec de la silice ( $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) préparées dans des proportions différentes. Nous nous concentrons sur l'évolution du seuil d'endommagement avec la bande interdite, et avec la composition du matériau. On montre qu'une température critique  $T_c$  dépendante de la largeur de bande interdite permet de décrire l'évolution des seuils d'endommagement de tous les échantillons. La dépendance de  $T_c$  avec la largeur de bande interdite est comparable à celle de la température du plasma trouvée dans la littérature. Le modèle statistique permet enfin de calculer la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence. Les courbes théoriques et expérimentales sont comparées, ce qui permet d'identifier les précurseurs comme des défauts à très forte absorptivité (type métallique) de taille nanométrique et d'en déterminer la distribution de densité en fonction de la fluence.





# Chapitre 1 Le phénomène de l'endommagement laser

<b>1.1 Introduction .....</b>	<b>10</b>
<b>1.2 Les lasers de puissance et leurs applications .....</b>	<b>10</b>
1.2.1 Génération de la lumière laser.....	10
1.2.1.2 Les lasers continus .....	10
1.2.1.1 Les lasers impulsionnels .....	10
1.2.2 Les lasers de puissance.....	12
1.2.3 Quelques applications des lasers de puissance .....	13
1.2.3.1 Applications scientifiques .....	13
1.2.3.2 Applications industrielles.....	17
1.2.3.3 Applications médicales .....	18
<b>1.3 Généralités sur les mécanismes de l'endommagement laser .....</b>	<b>19</b>
1.3.1 Effets électromagnétiques .....	20
1.3.1.1 Claquage diélectrique.....	20
1.3.1.2 Exaltation du champ électrique.....	21
1.3.1.3 Autofocalisation .....	21
1.3.2 Effets thermiques.....	21
1.3.2.1 Absorption volumique.....	21
1.3.2.2 Absorption de surface.....	22
1.3.2.3 Effets thermomécaniques .....	23
1.3.3 Autres effets.....	23
1.2.3.1 Les effets du plasma.....	23
1.2.3.2 Effet Brillouin .....	23
1.3.3.3 Effets cumulatifs .....	24
<b>1.4 Conclusion.....</b>	<b>24</b>

## **1.1 Introduction**

Différents types de laser existent, pour lesquels on trouve des applications très diversifiées : lasers à solide, lasers à colorant, lasers à gaz, diodes laser, et lasers à fibre. Pour introduire notre thématique, nous proposons ici quelques généralités sur les principaux types de lasers de puissance associés à leurs applications les plus courantes. Par la suite nous aborderons la thématique de l'interaction laser matière pour se familiariser avec les notions et les effets physiques liés au domaine.

## **1.2 Les lasers de puissance et leurs applications**

### **1.2.1 Génération de la lumière laser**

Deux types de fonctionnement des lasers peuvent être distingués : le régime continu et le régime pulsé.

#### **1.2.1.2 Les lasers continus**

La source de pompage donne de l'énergie au milieu actif en permanence pour réexciter les atomes désexcités par émission stimulée. On obtient alors une émission laser continue en sortie. La puissance dans le cas d'un régime continu ne dépasse que très rarement quelques dizaines de kilowatts.

#### **1.2.1.1 Les lasers impulsionnels**

Dans le cas d'un régime pulsé, l'énergie est concentrée dans une impulsion d'une durée plus ou moins courte selon les lasers (allant de la microseconde à la femtoseconde). La puissance crête atteinte peut alors être extrêmement élevée (atteignant le pétawatt). Il existe deux méthodes permettant de créer des impulsions laser courtes et intenses : le déclenchement (Q-switch) et le blocage de modes (mode-locking).

##### **a . Déclenchement (Q-switch)**

Le déclenchement consiste à inhiber l'oscillation laser pendant toute la durée du pompage (quelques microsecondes). Il est possible de créer une inversion de population importante au sein du matériau amplificateur. Lorsque cette inversion atteint sa valeur maximale, on rétablit rapidement la cavité dans son état normal. Le gain est alors considérable, et la lumière dans la cavité va être amplifiée très rapidement. En quelques allers-retours, la lumière va « ratisser » toute l'énergie disponible, et l'émission laser se présente alors sous la forme d'une impulsion courte (quelques nanosecondes) et intense.

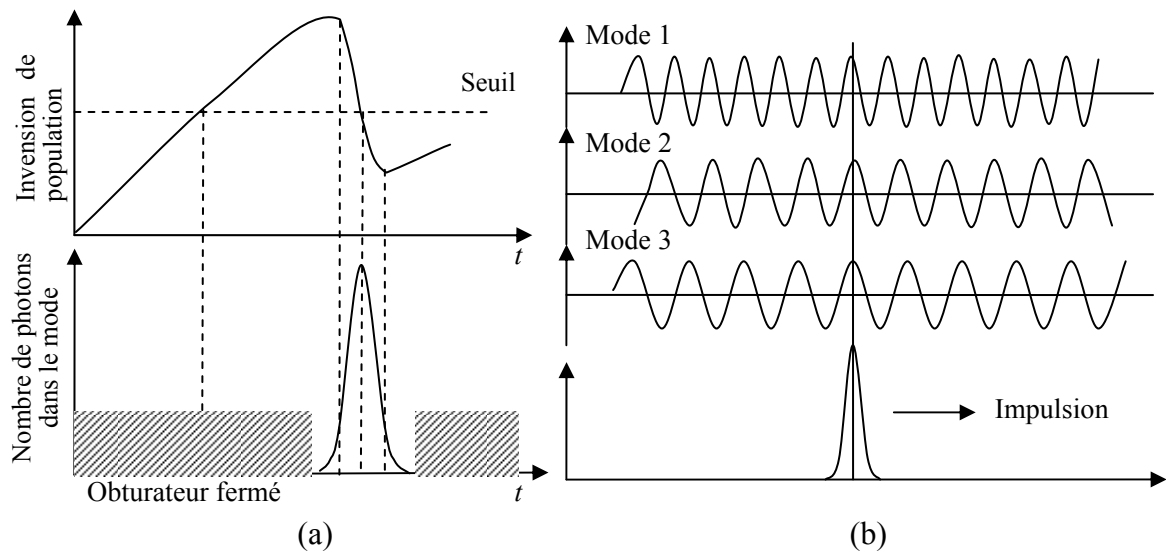


Figure 1-1 schéma de la génération d'une impulsion laser: (a) par le déclenchement; (b) par le blocage de mode

## b. Blocage de modes (mode-locking)

Le spectre naturel d'un faisceau laser est constitué de fréquences équidistantes constituant un peigne de modes longitudinaux. Chacune de ces fréquences oscille indépendamment des autres. Il est cependant possible de coupler les modes longitudinaux de façon à les faire osciller en phase. Le blocage de mode peut être actif (réalisé à l'aide d'un cristal électro-optique ou acousto-optique intra-cavité) ou passif. En pratique, la grande majorité des lasers femtosecondes utilisent la méthode du blocage de modes passif, qui permet d'obtenir des impulsions plus courtes.

La puissance instantanée d'une impulsion laser est en général limitée par les effets non linéaires parasites qu'une grande intensité génère dans le matériau amplificateur. Mais il est possible d'augmenter artificiellement la durée d'une impulsion courte avant amplification, puis de compresser l'impulsion en sortie d'amplificateur et de retrouver ainsi la durée initiale de l'impulsion. L'utilisation de cette technique permet d'obtenir des impulsions ultra courtes avec une puissance crête extrême qui, après focalisation, délivrent sur la cible des puissances instantanées supérieures à  $10^{20}$  W/cm<sup>2</sup>. Les champs électriques de l'onde lumineuse sont alors supérieurs aux champs intra-atomiques, ce qui donne naissance à une nouvelle méthode d'investigation de la physique atomique. Les lasers permettant d'atteindre ces puissances crêtes phénoménales sont des lasers Titane: Saphir associés à des amplificateurs et des dispositifs permettant les élargissements temporels et spectraux des impulsions avant amplification, l'impulsion ultra courte étant reconstruite après amplification.

## **1.2.2 Les lasers de puissance**

### **a. Laser à CO<sub>2</sub>**

C'est un laser à gaz émettant, principalement en mode continu, un rayonnement infrarouge lointain aux longueurs d'onde 10.6  $\mu\text{m}$  et 9.6  $\mu\text{m}$  [8]. C'est le plus employé des lasers industriels du fait des fortes puissances accessibles. Des lasers de quelques watts à plusieurs dizaines de kW sont utilisés pour des applications de soudure, découpe, traitements de surface... Comme la plupart des lasers à gaz, le laser à CO<sub>2</sub> est excité par décharge électrique. Ce type de laser peut également fonctionner en mode impulsif. Ses applications sont alors généralement militaires, mais il peut aussi être utilisé dans le secteur médical (dentisterie, dermatologie).

### **b. Diode laser**

Les diodes lasers sont fréquemment utilisés en raison de leur compacité ainsi que de leur rendement et de leur durée de vie élevés. Les diodes de puissance émettent dans un domaine de longueur d'onde compris entre 780 et 920 nm. Pour certaines applications, des lasers à diode offrent des rayonnements continus jusqu'à 3 kW de puissance.

### **c. Laser à fibre**

Les lasers à fibre de puissance sont fabriqués à partir de fibres optiques actives, dont le pompage est effectué longitudinalement par une diode laser. La longueur d'onde obtenue dépend de l'ion dopant la fibre optique (Samarium 0.6  $\mu\text{m}$ ; Ytterbium 1.05  $\mu\text{m}$ ; Erbium 1.55  $\mu\text{m}$ ; Thulium 2.1  $\mu\text{m}$ ). La robustesse de ce type de laser et leur praticité en fait des sources particulièrement intéressantes pour des applications industrielles.

### **d. Laser Nd :YAG**

Il s'agit d'un laser solide utilisant un grenat d'aluminium et d'yttrium Y<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (YAG) dopé au néodyme et émettant, le plus souvent en mode impulsif, un rayonnement à 1.064  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde. Le pompage optique est assuré par lampe flash ou diode laser. En régime déclenché (Q-switched) ces lasers délivrent des impulsions de puissance crête très élevée (de l'ordre du gigawatt) dont la durée peut varier de quelques ns à plus de 700 ns. Dans le cas du régime relaxé, les impulsions créées peuvent atteindre des énergies de quelques joules pour des durées d'impulsions comprises entre 0.1 et 20 ms.

### **e. Laser à excimère**

Les lasers à excimère sont des lasers à gaz fonctionnant exclusivement en mode

impulsionnel pour une puissance de sortie moyenne de 200 W maximum (au voisinage de 20 ns de durée d'impulsion à quelques kilohertz) qui émettent dans l'UV (entre 0.15  $\mu\text{m}$  et 0.4  $\mu\text{m}$  de longueur d'onde). Le pompage, électrique ou par faisceau d'électrons, va conduire à la formation de molécules excitées ArF ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ), KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ), XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ), XeF ( $\lambda = 351 \text{ nm}$ ). Les lasers à excimère sont employés dans le domaine du traitement de surface et du microusinage grâce à une longueur d'onde courte et à des effets thermiques limités.

## **f. Laser Titane: Saphir**

Le laser Titane : Saphir est utilisé pour générer des impulsions femtoseconde. Le milieu actif est un cristal de saphir dopé par des ions titane. Ce matériau va générer la bande spectrale nécessaire à la création d'impulsions ultra-brèves. Il est possible aujourd'hui d'atteindre des durées d'impulsion de l'ordre de la dizaine de femtosecondes pour des sources commerciales. En laboratoire les impulsions attosecondes font l'objet de recherches et des puissances de l'ordre du Petawatt sont envisagées sur certaines installations. L'interaction laser matière en régime femtoseconde est athermique, ce qui lui confère des propriétés très intéressantes pour des applications industrielles et médicales.

### **1.2.3 Quelques applications des lasers de puissance**

La variété des effets induits lors de l'interaction laser matière offre un champ d'applications très vaste dans de nombreux secteurs d'activité scientifique. Nous proposons ici de développer quelques uns de ces aspects au travers de projets en lien avec les activités de l'équipe : National Ignition Facility (NIF) / Laser MegaJoule (LMJ), Extreme Light Infrastructure (ELI), CHEMistry CAMera (CHEMCAM) ou encore l'instrument spatial européen Atmospheric Laser Doppler INstrument (ALADIN). Des lasers de puissance sont aussi beaucoup utilisés dans les aspects industriels et médicaux, nous en présenterons donc quelques exemples dans cette section.

#### **1.2.3.1 Applications scientifiques**

##### **a. National Ignition Facility (NIF)**

Le National Ignition Facility (NIF) [9, 10] est le plus grand laser du monde en fonctionnement. Il comporte 192 faisceaux laser de grande puissance, qui, après un parcours d'environ 300 mètres, sont focalisés sur une cible millimétrique située au centre d'une chambre d'expériences, sphère métallique de 10 mètres de diamètre. L'ensemble développe une puissance de 500 Terawatts pendant une période de quelques nanosecondes pouvant générer sur la cible des températures de plus de 100 millions de degrés et des pressions de plus de 100 milliards de fois l'atmosphère terrestre. Ces conditions sont similaires à celles rencontrées dans les étoiles et les

noyaux des planètes géantes ou des armes nucléaires. L'une des missions du NIF est ainsi de fournir une meilleure compréhension de la physique complexe d'armes nucléaires.

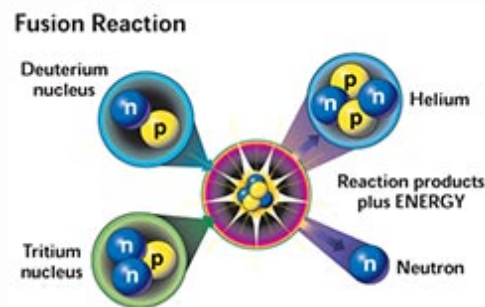


Figure 1-2 Schéma de la réaction de fusion par confinement inertiel [10]

Une autre mission de cet outil scientifique est d'explorer le potentiel de la fusion par confinement inertiel pour la production d'énergie.

### **b. Projet Laser MégaJoule (LMJ)**

Très similaire au NIF évoqué ci dessus, le LMJ est en cours de construction au Centre d'études scientifiques et techniques d'Aquitaine (Cesta). Il participe au programme Simulation mis en œuvre au sein de la Direction des applications militaires. Le Laser Mégajoule (LMJ) [11] est un des outils les plus importants du programme Simulation, dont le prototype, baptisé Ligne d'intégration laser (LIL) est entré en fonctionnement en 2002. L'objectif du LMJ est de recréer, en laboratoire, des conditions thermodynamiques semblables à celles rencontrées lors du fonctionnement d'une arme. Il permettra de confronter les théoriciens et les concepteurs d'armes à la fusion en vraie grandeur.

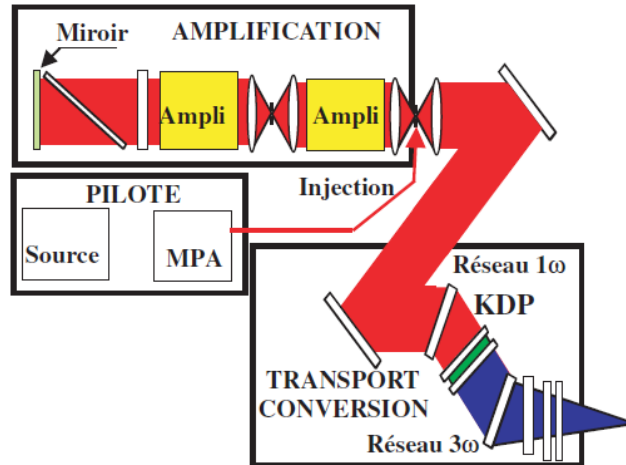


Figure 1-3 Schéma de la chaîne laser LMJ. La source (cadre “pilote”) est préamplifiée puis effectue plusieurs passages dans les amplificateurs (cadre “amplification”). L’énergie infrarouge est convertie en vert et UV dans un KDP, puis focalisée sur cible par un système de réseaux (cadre “transport et conversion”). Une lame anti-débris protège le hublot d’entrée dans la chambre à vide [12].

Composé de 30 chaînes et faisceaux laser qui convergent sur une cible millimétrique, il atteindra une énergie de 1.8 MJ. Certaines cibles seront utilisées pour les expériences de fusion par confinement inertiel. Les autres, de formes variées, sont destinées à étudier des phénomènes physiques et le comportement de matériaux dans des conditions extrêmes.

### c. Projet High Power Laser Energy Research (HiPER)

HiPER est un projet monté sous l’égide de la Commission Européenne [13], conçu comme un système laser à grande échelle permettant d’étudier le principe de la génération d’électricité par la fusion induite par laser. HiPER englobe une série d’approches techniques pouvant permettre d’aboutir au contrôle de la réaction de fusion dans des pastilles de deutérium / tritium. L’objectif est d’élever le combustible de fusion à une température et une densité suffisante pour “allumer”, induisant une onde de combustion qui se propage au sein de la cible. Cette réaction de fusion donnera un gain énergétique élevé du fait du flux de neutrons énergétiques libérés.

La première mission de HiPER est l’énergie, mais ce projet concerne également un large domaine de thématiques de recherche.

### d. Projet ELI

Le projet Extreme Light Infrastructure (ELI) [14] sera une nouvelle infrastructure scientifique consacré à la recherche scientifique dans le domaine des lasers, telle que la recherche et les applications de l’interaction laser-matière au plus haut niveau d’intensité (plus de 6 ordres de grandeur plus élevée que l’intensité des lasers actuels).



ELI devient ainsi la première infrastructure paneuropéenne de recherche basée dans les nouveaux Etats membres de l'Union européenne (trois pays destinés à accueillir une nouvelle génération de lasers ultra-puissants ont été choisis : République tchèque, Hongrie et Roumanie). Ce projet, dont la phase préparatoire est coordonnée par le CNRS et gérée par l'Institut de lumière extrême (CNRS / Ecole Polytechnique / ENSTA Paris Tech / IOGS / Université Paris-Sud 11), réunit près de 40 instituts de recherche émanant de 13 pays européens.

#### **e. Projet de CHEMistry CAMera (CHEMCAM)**

Le but scientifique de CHEMCAM est l'analyse in situ à distance de la composition des roches de Mars [15]. L'expérience utilise la méthode LIBS [16, 17] ("Laser induced Breakdown Spectroscopy" en anglais), basée sur un laser de puissance pour fabriquer un plasma. Le télescope collecte le faisceau de lumière induit, pour le diriger sur les spectromètres via une fibre optique. Ce dispositif permet de déterminer très rapidement les composants élémentaires du plasma. De plus l'instrument comporte une petite caméra destinée à localiser l'impact avec une grande précision.

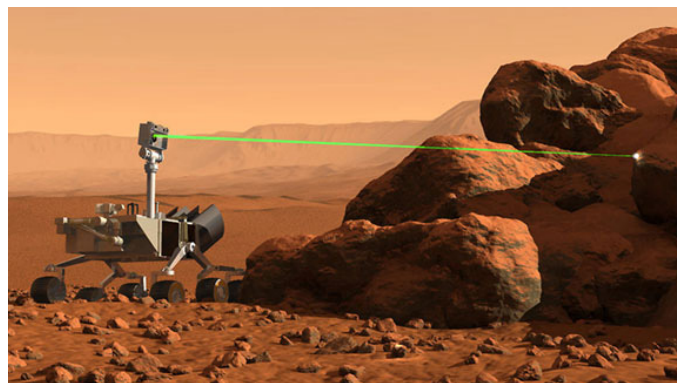


Figure 1-4 Scène imaginaire du fonctionnement de CHEMCAM créée par Jean-Luc Lacour [18]

#### **f. Atmospheric Laser Doppler INstrument (ALADIN)**

L'instrument spatial européen Atmospheric Laser Doppler INstrument (ALADIN) [19] est composé d'une détection directe haute résolution spectrale Lidar (HSRL) embarquée sur un satellite pour mesurer la vitesse du vent de haute altitude. Il fonctionne dans la bande ultra-violette du spectre. Il émet vers l'atmosphère une impulsion laser courte et puissante, dont une petite partie est diffusée par les molécules d'air, les nuages et les particules d'aérosols. Un télescope collecte la lumière rétrodiffusée et la dirige vers les récepteurs optiques qui mesurent le décalage Doppler du signal reçu. Le ALADIN Doppler Wind Lidar (DWL) détecte la lumière rétrodiffusée de type Mie (rétrodiffusion de particules) et Rayleigh (rétrodiffusion

moléculaire) séparément, sur des récepteurs de type Fizeau et Fabry-Perot respectivement, ce qui permet de quantifier la rétrodiffusion et l'extinction par les particules et molécules.

### 1.2.3.2 Applications industrielles

Des lasers de puissance sont largement appliqués et développés dans l'industrie, pour le micro-usinage [20], le perçage, la découpe, la soudure, le nettoyage de surface... Intéressons à la découpe et au perçage à titre d'exemples.

#### a. Découpe

Le principe de la découpe par laser est similaire à celui du soudure, la principale différence étant la nécessité d'évacuer le métal fondu par un jet de gaz auxiliaire. La ligne de découpe est obtenue par déplacement du point focal du faisceau.

La première machine de découpe au laser a été introduite commercialement par Strippit aux Etats-Unis en 1978, cette machine était équipée d'une poinçonneuse traditionnelle à tourelle et de la nouvelle tête de coupe laser (figure 1-5) [21]. La découpe par laser présente l'avantage d'avoir un bord plus lisse que celui obtenu mécaniquement. Mais la puissance limitée du laser donnait des temps de fabrication trop longs.

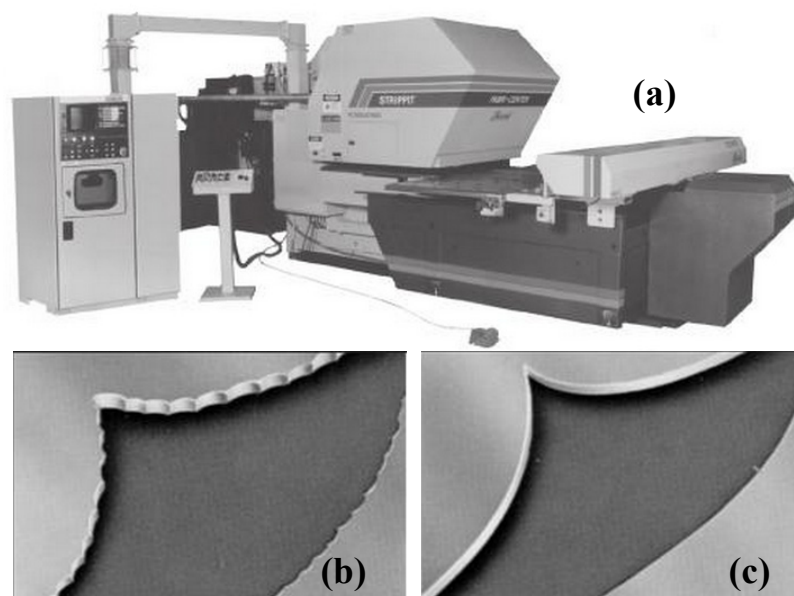


Figure 1-5 (a) Machine combinée Laser / poinçon (environ 1978) ; (b) bord découpé par la méthode du poinçon ; (c) bord découpé par méthode laser.

Aujourd'hui cette technique s'étend à toute une gamme de matériaux non

métalliques : tissus, bois, verre, céramique, plastiques. De grandes vitesses de découpe sont obtenues tout en présentant des effets thermiques réduits. Les lasers les plus utilisés sont les lasers Nd:YAG continus et les lasers CO<sub>2</sub> continus.

## **b. Perçage**

Le perçage s'obtient par focalisation d'une impulsion brève (le plus souvent, laser à Nd:YAG déclenché ou à modes bloqués, doublés ou triplés en fréquence, parfois des lasers à excimère) sur la surface du matériau à percer. Selon la nature du matériau percé, de la durée et de la longueur d'onde de l'impulsion, deux mécanismes peuvent contribuer au perçage : la très grande intensité au foyer d'un objectif provoque la création d'un plasma qui vaporise et éjecte le matériau à percer ; la lumière casse les molécules du matériau, et les résidus de cette décomposition sont évacués avec l'aide d'un jet de gaz auxiliaire. Dans tous les cas, la brièveté des impulsions prévient un échauffement local qui pourrait causer la fusion du matériau et ainsi combler partiellement le trou.

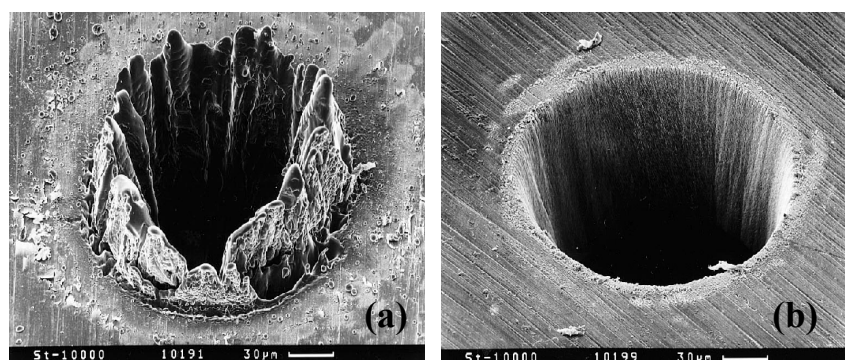


Figure 1-8 Perçage dans une feuille d'acier d'épaisseur de 100 µm par (a) un laser nanoseconde, 3.3ns, 4.2 J/cm<sup>2</sup> @780 nm, (b) un laser femtoseconde, 200fs, 0.5 J/cm<sup>2</sup> @780 nm. [22]

Le perçage laser s'applique à toutes sortes de matériaux (la plupart des métaux, le verre, les plastiques). Il est particulièrement utile : pour le perçage des matériaux très durs (quartz, diamant), mous (caoutchouc), friables (céramiques), ainsi que pour le perçage des matériaux composites.

### **1.2.3.3 Applications médicales**

Les applications du laser en médecine sont d'autant plus diverses que l'irradiation peut créer un effet thermique, mécanique ou chimique. La fonction même du traitement va dépendre de la température à laquelle sont portés les tissus humains. Pour des températures inférieures à 80 °C, les protéines sont dénaturées et le traitement a une action hémostatique. Lorsque l'intensité lumineuse permet d'atteindre des températures supérieures à 100 °C, il y a vaporisation puis

carbonisation des tissus. Le faisceau laser se comporte alors comme un "bistouri laser" si précis qu'il n'atteint qu'une seule cellule, ce qui permet d'agir spécifiquement sur certains tissus, sans toucher les autres.

La première utilisation du laser en médecine date de 1961, il s'agissait du traitement d'une tumeur de la rétine. Aujourd'hui son application s'étend dans les domaines de la dermatologie [23], dentaire [24] ophtalmologie, neurochirurgie, cardiologie, gastro entérologie, etc. Par exemple dans le domaine ophtalmologique, les lasers sont utilisés pour la chirurgie photoréfractive (modification de l'épaisseur de la cornée pour corriger la vision (myopie, hypermétropie, astigmatisme)), la photocoagulation (utilisation d'un faisceau laser visible ou infrarouge pour chauffer la rétine avec une très grande précision de positionnement et de contrôle de l'énergie délivrée), la photodisruption (traitement des cataractes secondaires), la thérapie photodynamique (traitement de la dégénérescence maculaire liée à l'âge) et la photorégénération (traitement du Glaucome), etc.

### **1.3 Généralités sur les mécanismes de l'endommagement laser**

L'endommagement laser est un phénomène très complexe. Il résulte du couplage et du transfert de l'énergie laser dans le matériau, puis à une dissipation de l'énergie en excès ayant pour conséquences différentes dégradations physiques du matériau : fusion, vaporisation, fracturation, éjection de matière,... Les mécanismes de l'endommagement laser mettent en œuvre simultanément des phénomènes optiques (absorption, diffusion, diffraction, effets non linéaires...), thermiques, mécaniques (contraintes, ondes de choc...), hydrodynamiques (changements de phase, création et expansion de plasma...). C'est en général un enchaînement de phénomènes qui permet d'expliquer l'initiation puis la croissance de l'endommagement.

Dans cette partie nous allons nous concentrer sur le mécanisme d'initiation du dommage (absorption/transferts d'énergie) et nous n'allons pas décrire de façon détaillée le processus de dégradation. Pour faire simple nous pouvons établir que 2 types de mécanismes gouvernent l'initiation, que l'on peut qualifier d'électronique' et de 'thermique', et qui peuvent être différenciés suivant les caractéristiques temporelles de l'irradiation. Les effets thermiques surviennent pour de longues durées d'interaction et les effets électroniques correspondent aux courtes durées d'interaction. Dans le cas de matériaux diélectriques, la limite entre ces 2 domaines se situe entre la ps et la centaine de ps, ce qui correspond au temps de thermalisation d'un gaz d'électrons.

### 1.3.1 Effets électromagnétiques

#### 1.3.1.1 Claquage diélectrique

Lors de l'interaction d'une impulsion intense (forte puissance crête) dans un matériau diélectrique transparent à la longueur d'onde d'irradiation des mécanismes d'absorption de nature non-linéaire et intrinsèques au matériau peuvent intervenir. Ces processus vont entraîner la génération d'électrons libres dans le matériau dont la densité va croître durant l'impulsion. Le matériau peut alors devenir localement fortement absorbant si suffisamment d'énergie est déposée ce qui conduit à son endommagement irréversible.

Dans un matériau diélectrique ou semiconducteur irradié par un laser, si le champ électrique est suffisamment intense, il peut ioniser des atomes par différents mécanismes (figure 1-10). Pour qu'un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, il faut apporter au matériau une énergie  $E > E_g$ , où  $E_g$  est l'énergie de gap du système et  $E = hc / \lambda_{min}$ , avec  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière et  $\lambda_{min}$  la longueur d'onde. Un photon de longueur d'onde  $\lambda < \lambda_{min}$  va alors être absorbé et ioniser le matériau. Cependant pour des champs électriques très intenses, des photons de longueur d'onde  $\lambda > \lambda_{min}$  peuvent également ioniser le matériau par effet tunnel (voie 2) ou par absorption multiphonique (voie 3) [25]. Lorsque des électrons sont présents dans la bande de conduction, soit par injection du fait des mécanismes précédemment cités ou de défauts, ceux-ci peuvent absorber séquentiellement plusieurs photons. Lorsqu'un électron est suffisamment excité, il peut ioniser par collision un autre atome provoquant le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, dans un processus appelé ionisation par impact (voie 1).

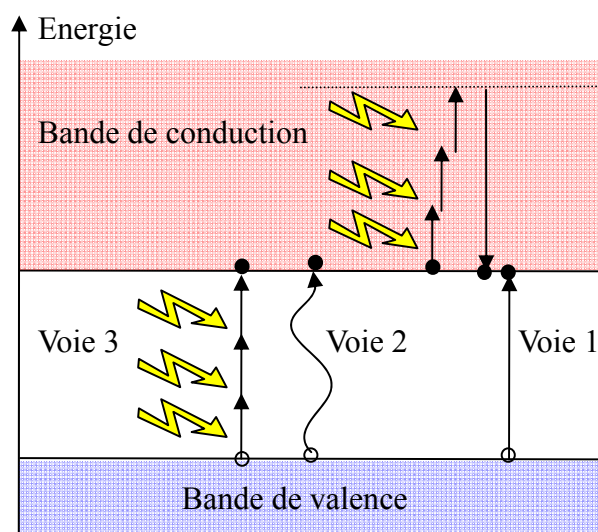


Figure 1-9 Illustration des différents processus d'ionisation non-linéaire.

Des porteurs libres sont alors générés. Sous l'effet du champ électrique, ils sont accélérés et peuvent ioniser d'autres atomes par collision qui vont générer d'autres porteurs libres. Cet effet d'avalanche électronique peut conduire à un claquage diélectrique du matériau. Ce type de mécanisme se rencontre principalement dans le cas de très courtes durées d'impulsions (régime femtoseconde à picoseconde), où des processus d'ionisation multiphotoniques peuvent générer des porteurs libres.

#### **1.3.1.2 Exaltation du champ électrique**

La configuration du composant (empilement multicouche par exemple), ou la présence de défauts (des rayures, des rugosités ou des inhomogénéités de structures), peuvent être responsable de surintensifications locales du champ électrique (par effet de diffraction ou d'interférence). Ces surintensifications du champ permettent de favoriser les mécanismes d'avalanche électronique et d'initier le claquage diélectrique du matériau dans la zone concernée, pour des valeurs plus faibles que dans le cas d'un matériau exempt de défauts.

#### **1.3.1.3 Autofocalisation**

Des surintensifications du champ électrique peuvent également être engendrées par autofocalisation. Ce phénomène est lié à une réduction du diamètre du faisceau au cours de sa propagation, en raison d'une élévation de l'indice de réfraction du matériau irradié (effet Kerr non linéaire).

### **1.3.2 Effets thermiques**

Lorsqu'un composant optique est soumis à une irradiation laser, une partie de l'énergie incidente est absorbée par le matériau et restituée sous forme de chaleur. Cette interaction dépend à la fois des paramètres du faisceau laser (durée d'impulsion, taux de répétition, taille du faisceau...) et du matériau. L'absorption de l'énergie du laser va provoquer une augmentation de la température dans le milieu absorbant et, par transfert de chaleur, dans les autres milieux. Cette augmentation de la température s'arrête lorsque les pertes (conduction, rayonnement) compensent l'apport énergétique. L'augmentation de la température va donner lieu à de nombreux effets : expansion thermique, contraintes, biréfringence, effets non linéaires, emballement thermique (augmentation de l'absorption avec la température), fissuration, fusion, vaporisation... La destruction du composant intervient alors du fait d'un ou plusieurs de ces effets.

#### **1.3.2.1 Absorption volumique**

Cette absorption peut être intrinsèque (absorption vibrationnelle ou électronique) ou localisée du fait, par exemple, de défauts répartis dans le volume. Des défauts volumiques sont des inclusions, produites lors de la fabrication des composants, de

taille nanométrique à micrométrique et ayant un fort coefficient d'absorption (comme par exemple une inclusion métallique) ou des zones dont la structure atomique et électronique est modifiée (défauts structuraux [26]). La caractéristique à prendre en compte pour quantifier l'absorption volumique est le coefficient d'absorption  $\alpha$ , homogène à l'inverse d'une longueur. La loi de Beer Lambert lie l'intensité en fonction de la distance traversée dans le milieu au coefficient d'absorption :

$$I(z)=I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (1-1)$$

avec  $I_0$  intensité incidente,  $z$  distance parcourue en cm.

En fonction de la puissance du laser et du coefficient d'absorption, la dégradation du composant peut intervenir par fusion du matériau ou par rupture mécanique du fait des contraintes thermiques engendrées. Dans certains matériaux (semiconducteurs), l'absorption augmente de façon non linéaire avec la température, ce qui peut entraîner un effet d'emballement thermique conduisant irrémédiablement à la destruction ( $T = 600^\circ\text{C}$  pour ZnSe, ou  $350^\circ\text{C}$  pour Ge par exemple [27]). Ce type de mécanisme est généralement rencontré dans le cas de lasers continus ou à fort taux de répétition. Les matériaux pour l'infrarouge de type semiconducteurs (Ge, ZnSe, ZnS, GaAs, CdTe...) sont particulièrement concernés car ils présentent une absorption significative aux longueurs d'onde d'utilisation, associée à des potentialités d'emballement thermique.

### 1.3.2.2 Absorption de surface

Les surfaces sont souvent le point faible des optiques en ce qui concerne l'endommagement. En effet les surfaces présentent de nombreuses irrégularités, défauts, et souvent une absorption élevée par rapport au volume. L'origine de cette absorption peut être :

- la présence d'une fine couche absorbante : eau adsorbée, oxydation de la surface (dans ce cas l'environnement a une importance particulière) ;
- la présence de contaminants métalliques ou diélectriques, dont la taille varie entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres, et liés aux étapes de découpe et de polissage des optiques [28] ;
- la présence de contamination de surface provenant de l'utilisation et du vieillissement d'une installation laser. Il s'agit par exemple de contaminants métalliques (de taille micrométriques) provenant de la structure mécanique du laser, ou organiques provenant de l'atmosphère environnante et de l'utilisateur de l'installation ;
- les couches minces optiques dont le coefficient d'absorption est généralement beaucoup plus élevé que celui du matériau massif.

### 1.3.2.3 Effets thermomécaniques

Les échauffements induits dans les composants optiques soumis à des forts flux laser peuvent entraîner une dégradation par sollicitation mécanique. En effet, l'échauffement va d'une part créer des gradients de température liés par exemple à la forme du faisceau sur l'optique, à la distribution non uniforme de l'absorption (géométrie, inclusions absorbantes...), ce qui va engendrer des contraintes pouvant aboutir à la fracturation du matériau.



Figure 1-10 Brisure non orientée en volume d'une silice et visualisation des contraintes engendrées.

D'autre part dans les composants constitués de matériaux de natures différentes (empilements multicouches, miroirs, fibres optiques...), les coefficients de dilatation différents vont entraîner des contraintes différentielles aux interfaces. Si l'énergie mécanique emmagasinée est supérieure à l'énergie d'adhérence entre les matériaux, l'optique va s'endommager.

### 1.3.3 Autres effets

#### 1.2.3.1 Les effets du plasma

Lors d'un endommagement laser, l'augmentation locale de la température dans le matériau est telle qu'un plasma se crée, participant au processus d'endommagement. En effet, le plasma provoque à son tour l'échauffement et l'ionisation du matériau environnant, augmentant ainsi localement l'absorption du matériau (brûlure plasma, centres colorés, ...). Le plasma peut aussi avoir une action mécanique sur le matériau, provoquant ainsi l'expansion de l'endommagement, soit par onde de choc lorsque le plasma s'initie dans l'air, soit à cause des fortes pressions du plasma lorsque celui-ci s'initie dans le volume du matériau.

#### 1.2.3.2 Effet Brillouin

La propagation d'un faisceau laser intense dans un milieu peut produire des vibrations acoustiques dans le milieu par effet d'électrostriction. Les contraintes



engendrées par ces ondes acoustiques peuvent entraîner l'endommagement mécanique du composant. Ceci concerne particulièrement les matériaux épais (fibres par exemple).

### **1.3.3.3 Effets cumulatifs**

Les irradiations laser répétitives peuvent détériorer les composants à des niveaux d'irradiations inférieurs à ceux mesurés pour des tirs uniques. On parle alors d'effet de fatigue [29] ou d'incubation. Les phénomènes physiques impliqués sont nombreux, ce peut être : l'augmentation de la température, l'accumulation de contraintes, la création de défauts...

## **1.4 Conclusion**

Une des limitations des lasers de puissance est notamment l'endommagement des composants optiques. Ce phénomène d'endommagement laser fait intervenir des processus d'interaction laser matière très complexes et très variés suivant les conditions d'irradiations. Dans le cas d'impulsion ultracourtes (fs, ps), les phénomènes photo-électroniques sont intrinsèques au matériau. Dans le cas du régime nanoseconde, les défauts (volumique, surfacique, structurel) jouent un rôle très important car ils ont la capacité d'entraîner une surintensification du champ électromagnétique, l'absorption de l'énergie laser et une augmentation brutale et locale de la température, la création d'un plasma local. Ainsi l'étude du comportement des défauts dans le processus d'endommagement est intéressant pour une meilleure compréhension du mécanisme.

## Chapitre 2 Techniques expérimentales

<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>2.2 Généralités sur la mesure de l'endommagement laser.....</b>	<b>26</b>
2.2.1 Procédure <i>I-on-I</i> .....	28
2.2.2 Procédure <i>S-on-I</i> .....	28
2.2.3 Procédure <i>R-on-I</i> .....	29
2.2.4 Procédure Raster-scan .....	30
<b>2.3 Un banc dédié à la mesure de tenue au flux.....</b>	<b>30</b>
2.3.1 Présentation du dispositif expérimental .....	31
2.3.2 Contrôle expérimental des conditions de tir .....	32
2.3.2.1 Profil spatial et temporel du faisceau .....	32
2.3.2.2 Stabilité en énergie.....	34
2.3.2.3 Stabilité spatiale du faisceau focalisé.....	35
2.3.2.4 Précision des mesures .....	37
2.3.3 Détection de l'endommagement du matériau.....	38
2.3.4. Morphologies .....	40
<b>2.4 Caractérisation non-destructive des couches minces optiques.....</b>	<b>40</b>
2.4.1 Spectrophotométrie .....	40
2.4.1.1 Détermination des fractions volumiques pour les mixtures .....	41
2.4.1.2 Détermination de la largeur de bande interdite .....	42
2.4.2 Spectroscopie de photoélectrons X .....	44
2.4.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.....	45
2.4.4. Diffraction X .....	46
2.4.5. Microscopie à force atomique, diffusion.....	47
<b>2.5 Conclusion.....</b>	<b>48</b>

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons notre méthodologie pour la caractérisation du phénomène d'endommagement laser dans les matériaux optiques. Nous détaillons en particulier les différentes procédures de tests couramment utilisées afin d'obtenir une quantification fiable du seuil de tenue au flux laser. En effet les études expérimentales et les recherches bibliographiques effectuées au cours des thèses précédentes [2-7, 30] ont mis en évidence l'influence des conditions de test sur le résultat et donc l'interprétation des tests d'endommagement. Afin de permettre la compréhension des mécanismes initiateurs et l'amélioration de la tenue au flux des matériaux optiques, il est donc nécessaire de réaliser des mesures précises et de mettre en œuvre une métrologie rigoureuse de l'endommagement laser. Nous détaillerons l'ensemble des paramètres liés à l'irradiation laser, leur stabilité lors des tests, et les erreurs de mesure générées.

Nous présenterons ensuite les techniques utilisées dans ce travail pour la caractérisation non destructive des composants optiques (Spectrophotométrie, Microscopie à force atomique, Diffusion résolue angulairement, Diffraction de rayons X, Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et Spectroscopie de photoélectrons X), en détaillant les méthodes d'analyse et en donnant des exemples de résultats obtenus sur nos échantillons.

## 2.2 Généralités sur la mesure de l'endommagement laser

Pour effectuer des mesures de tenue au flux laser, il est nécessaire de définir un critère d'endommagement laser. Ce critère est subjectif, car il dépend de l'utilisateur et de ses moyens d'observation. On peut cependant distinguer des critères fonctionnels qui laissent une certaine tolérance à la dégradation (par exemple un miroir avec une réflexion spécifiée à 99.9% pourrait être déclarée endommagé lorsque cette réflexion se verrait baisser à 98%) et des critères physiques : toute modification irréversible intervenant après une irradiation laser détectable par l'expérimentateur. C'est ce dernier critère qui nous intéresse dans nos études. Nous voyons que suivant ce critère, la métrologie de l'endommagement laser va être conditionnée par les moyens de détection mis en œuvre. En effet, une modification visible avec un profilomètre optique ou un microscope à force atomique peut ne pas être détectable avec un microscope optique classique. Il dépend donc fortement des conditions d'observation et n'est pas universel. La norme ISO 21254 [31] définit comme technique de détection des dommages la microscopie Nomarski, avec un grossissement supérieur à  $\times 100$ . C'est ce que nous utiliserons dans nos études.

Pour pouvoir caractériser un échantillon en régime nanoseconde, une mesure

statistique est généralement nécessaire, du fait de l'inhomogénéité des matériaux. Cette mesure consiste à caractériser la tenue au flux des matériaux par leur probabilité d'endommagement en fonction de la fluence (densité surfacique d'énergie) incidente sur l'échantillon. Le principe consiste à irradier le matériau à différents niveaux d'énergie ou de puissance, puis à détecter dans chaque zone de tir s'il y a présence ou non d'endommagement. On peut ensuite tracer la probabilité d'endommagement, ou la densité de dommages sur l'échantillon en fonction de la densité d'énergie ou de puissance. L'existence d'une distribution aléatoire de centres précurseurs dans le matériau entraîne ainsi une dispersion dans les probabilités d'endommagement obtenues expérimentalement (voir la figure 2-1). La probabilité d'endommagement peut être liée à la probabilité de présence sous le faisceau laser d'un précurseur dont le seuil de claquage est inférieur à la fluence d'irradiation, la croissance de la fluence provoque de plus en plus de précurseurs puis conduit une grande probabilité de l'endommagement.

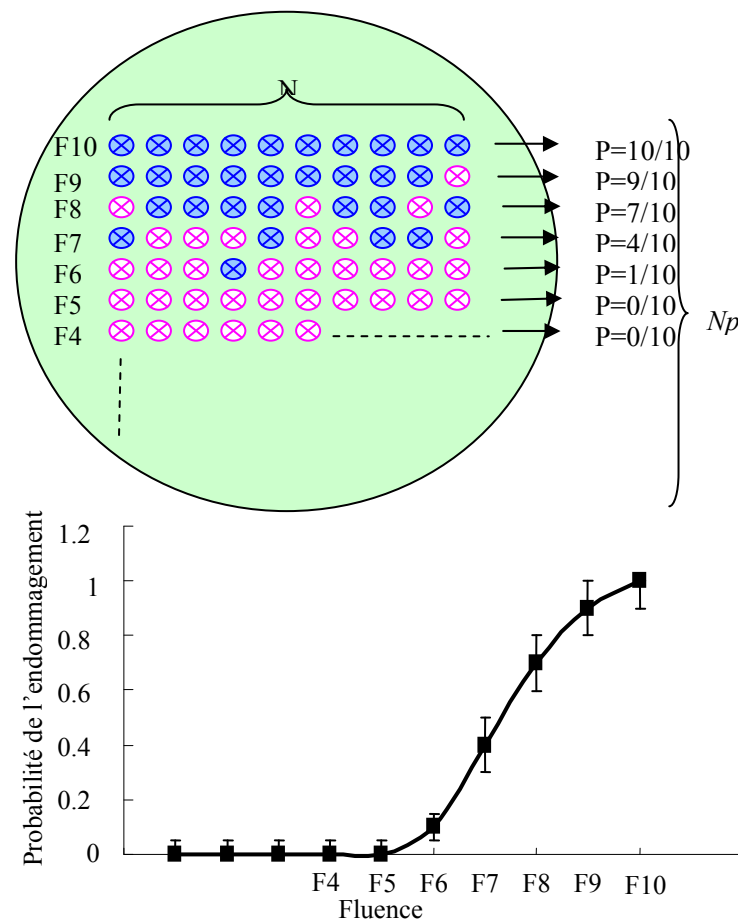


Figure 2-1 Principe de base d'une mesure statistique :  $N_p$  niveaux d'énergie laser sont choisis et  $N$  sites sont testés à chacune des  $p$  fluences. Cet échantillonnage du composant optique nous permet d'en déduire une probabilité d'endommagement laser à chaque fluence.

Pour effectuer ces tests, différentes procédures existent, dont les principales sont

définies par les normes 21254-1 et 21254-2 [31, 32]. Deux types principaux de tests de tenue au flux peuvent être distingués : la tenue à un tir laser et la tenue à une série de tirs laser, puisqu'une des spécificités du problème est l'évolution lors d'irradiations répétées. Nous allons maintenant détailler les procédures pouvant être utilisées.

### 2.2.1 Procédure *1-on-1*

La procédure *1-on-1* est définie par la norme ISO 21254-1.  $N$  sites indépendants sont irradiés une seule fois, à une même densité d'énergie (voir la figure 2-2). De cette façon, la probabilité d'endommagement à une énergie donnée est  $n=N$ , où  $n$  est le nombre de sites endommagés. En répétant cette opération pour  $p$  fluences, nous obtenons une courbe de probabilité d'endommagement. Du fait du faible nombre de paramètres mis en jeu, cette procédure apparaît comme étant la plus simple à interpréter. C'est la méthode la plus couramment utilisée pour les mesures de seuils d'endommagement laser des composants optiques.

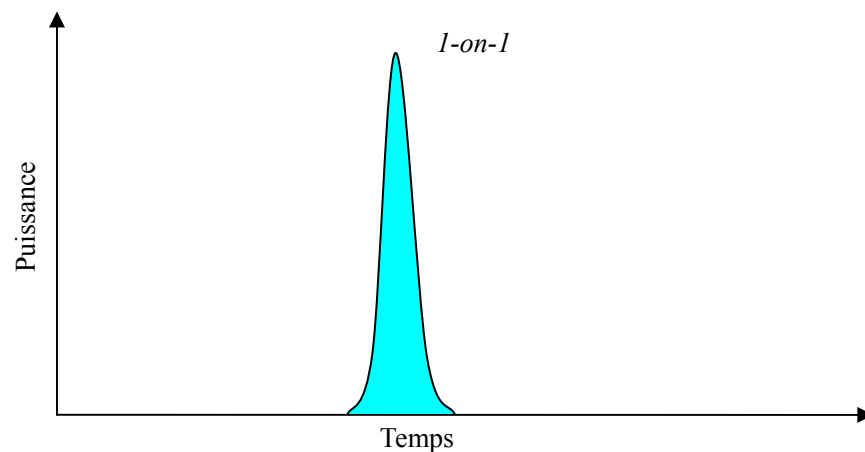


Figure 2-2 Fluence vue par un site lors d'un test d'endommagement laser en mode *1-on-1*. Chaque site reçoit un seul tir à une fluence de consigne donnée.

### 2.2.2 Procédure *S-on-1*

La procédure *S-on-1* est définie par la norme ISO 21254-1. Ce mode est similaire au *1-on-1*,  $N$  sites indépendants étant irradiés pour chacune des  $p$  fluences. Par contre, la méthode d'irradiation des sites est différente. En effet, chaque site est irradié plusieurs fois par tirs successifs à la même fluence jusqu'à endommagement du site, ou jusqu'à ce qu'un nombre maximum de tirs soit atteint (voir la figure 2-3). Cette méthode permet d'obtenir, entre autre, le seuil d'endommagement d'un composant optique en tirs cumulés. Elle est de ce fait très utilisée pour les études d'évolution d'un matériau sous tirs répétés.

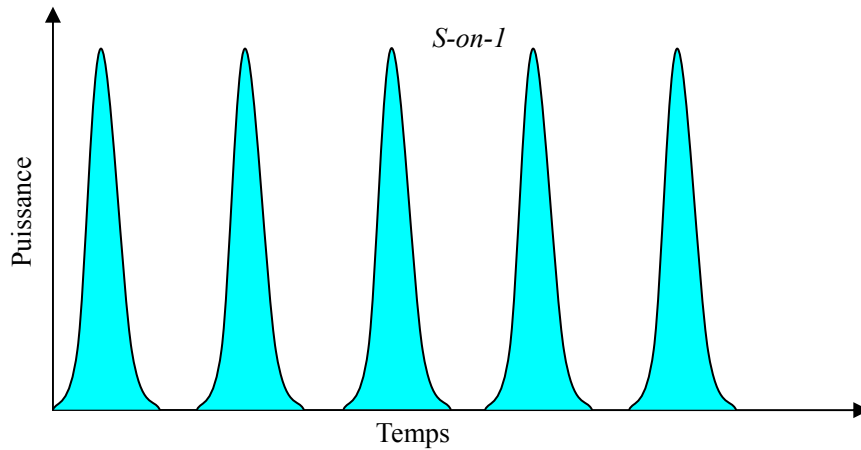


Figure 2-3 Fluence vue par un site lors d'un test d'endommagement laser en mode *S-on-1*. Chaque site testé reçoit plusieurs tirs à fluence constante.

### 2.2.3 Procédure *R-on-1*

Cette procédure consiste à irradier par tirs répétés  $N$  sites indépendants avec une rampe de fluence, jusqu'à observer un endommagement (voir la figure 2-4). De ce fait, nous obtenons une valeur du seuil d'endommagement laser (en tirs cumulés) pour chaque site testé. La méthode *R-on-1* est aussi utilisée pour les études d'évolution d'un matériau sous tir répétés. Cependant, à cause du grand nombre de paramètres mis en jeu lors des tests (fluence de départ, pas entre deux fluences, pente de la rampe de fluence, ...), l'interprétation des résultats n'est pas aisée. De plus, le manque de norme rend les inter-comparaisons entre équipes très difficiles.

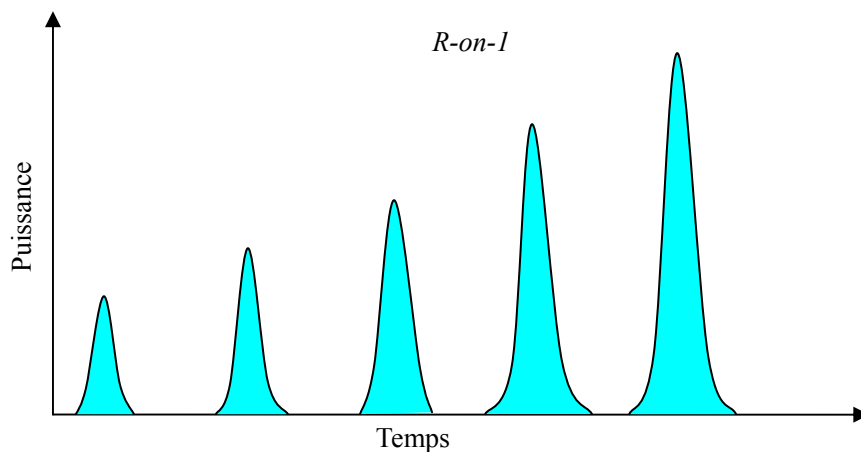


Figure 2-4 Fluence reçue par un site lors d'un test d'endommagement laser en mode *R-on-1*. Chaque site testé reçoit plusieurs tirs à fluence croissante.

### 2.2.4 Procédure Raster-scan

La méthode dite de "Raster-Scan" consiste à irradier, à fluence constante et de façon homogène, un composant optique par recouvrement de faisceau (voir la figure 2-5). Cette procédure est principalement utilisée pour tester les optiques de grande taille. En effet, la méthode vise à simuler un faisceau de grande dimension. Elle permet ainsi de révéler tous les centres précurseurs présents dans l'optique testée et s'endommageant à une fluence donnée. Le Raster-Scan est très utile pour détecter des centres précurseurs présents en très petite densité par rapport à la taille du faisceau d'irradiation, ainsi que pour déterminer le seuil fonctionnel des optiques. Cette procédure requiert l'utilisation d'un faisceau laser (top-hat, pour un recouvrement optimal de la surface à tester) présentant un profil très stable spatialement et temporellement afin de s'assurer une fluence constante tout au long du test, ainsi qu'un dépointage minimal.

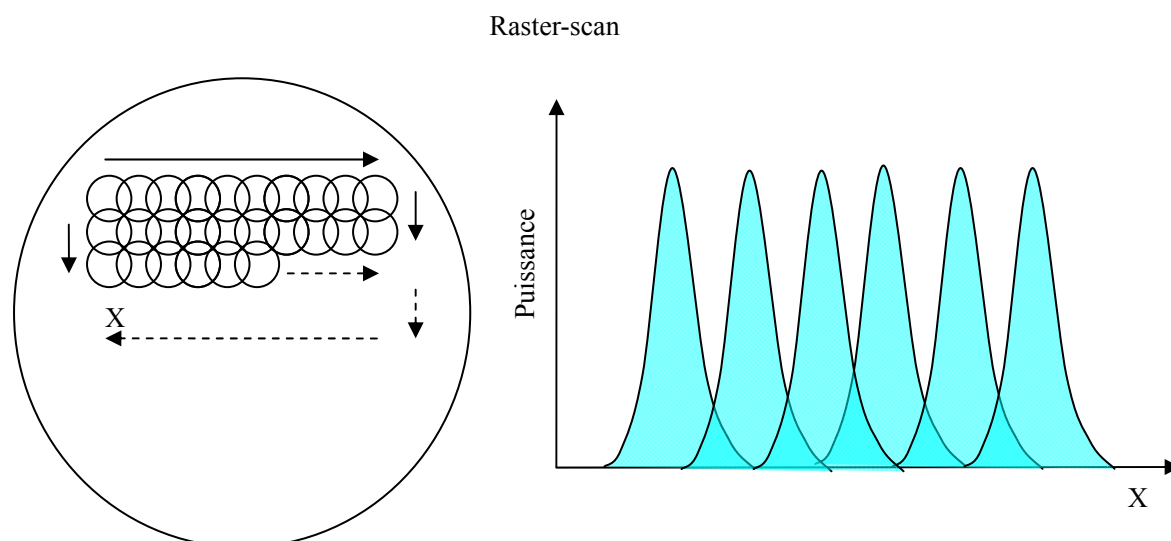


Figure 2-5 Schéma de principe d'une mesure de tenue au flux laser en mode Raster-Scan à l'aide d'un faisceau Gaussien. La surface totale de l'échantillon est irradiée par recouvrement de faisceau, la fluence de consigne restant constante, afin de "simuler" un test d'endommagement laser à l'aide d'un faisceau laser de grande dimension.

## 2.3 Un banc dédié à la mesure de tenue au flux

Le banc d'endommagement laser utilisé au cours de cette thèse a été développé dans la thèse de Jérémie Capoulade. Une optimisation et l'automatisation du banc de mesure sont nécessaires pour aboutir à une métrologie robuste de l'endommagement laser [33].

### 2.3.1 Présentation du dispositif expérimental

La figure 2-6 représente le dispositif expérimental tel qu'il a été développé pour la caractérisation de la tenue au flux laser des composants optiques en couches minces.

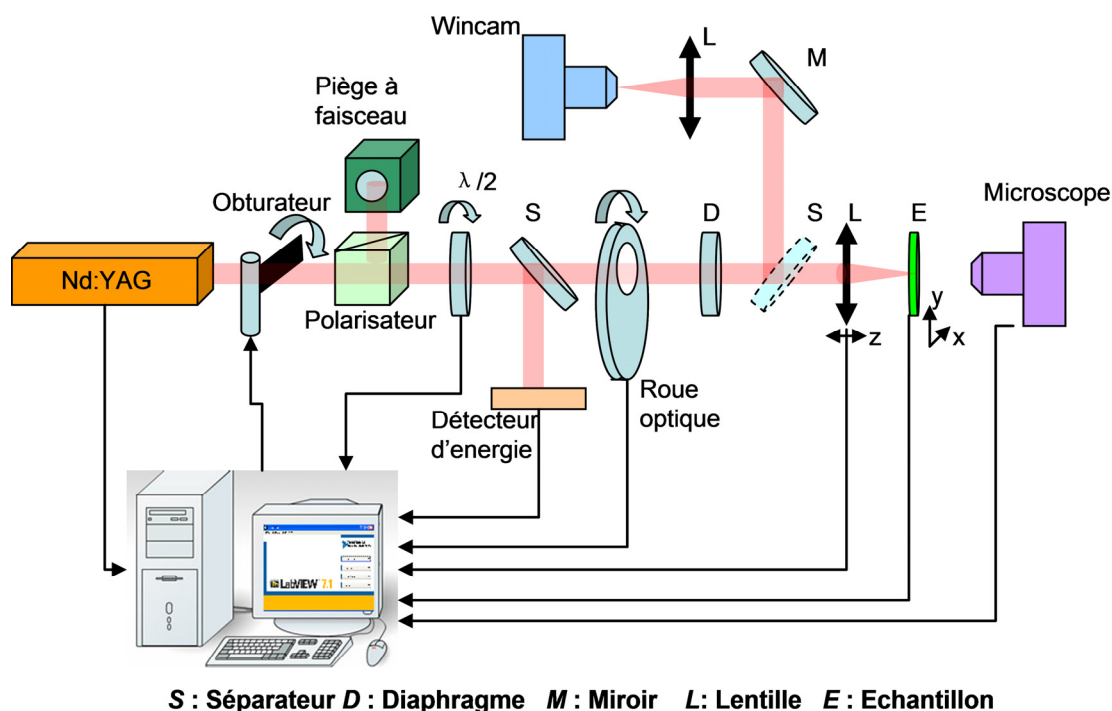


Figure 2-6 Banc dédié à l'étude de l'endommagement laser à 1064nm, 12ns.

Le dispositif expérimental, décrit dans la figure 2.6, est basé sur un laser Nd :YAG impulsif polarisé fonctionnant en régime nanoseconde (Laser Quantel YG-980). La cavité de cette source est injectée par une diode laser continue monomode permettant d'obtenir en sortie de la cavité des impulsions laser monomodes temporellement. Plusieurs longueurs d'onde et gammes de longueurs d'onde sont disponibles grâce à l'utilisation de cristaux non-linéaires et du pompage d'un laser à colorant [6] : 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm, 600-900 nm, 2-5  $\mu\text{m}$ . Nous ne nous étendons pas sur ce point, car seule la longueur d'onde fondamentale (1064 nm) a été utilisée au cours de cette thèse.

Un shutter mécanique permet de réaliser des tests monotirs et multitirs. L'énergie du faisceau laser est contrôlée automatiquement en amont du dispositif à l'aide d'un système formé d'une lame  $\lambda/2$  et d'un polariseur de type "Glan". Une lame de prélèvement envoie une partie du faisceau incident sur un détecteur pyroélectrique (PE 50 BB) afin de mesurer l'énergie à chaque tir. Ce détecteur est calibré en insérant sur le trajet principal du faisceau un second détecteur pyroélectrique (PE 10 BB). Une roue optique munie des atténuateurs diélectriques offre 6 échelles d'énergie laser. Un



diaphragme est mis en place pour éviter la lumière parasite. Une deuxième partie du faisceau est prélevée afin de mesurer son profil spatial et temporel. Finalement, le faisceau laser direct est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille de focale adaptée à la taille du faisceau focalisé que l'on souhaite obtenir. L'échantillon est fixé sur une platine motorisée XY de façon à pouvoir le déplacer dans le plan orthogonal à la direction d'irradiation laser afin de réaliser une matrice de sites.

L'observation de l'échantillon est assurée par une caméra CCD munie d'un microscope permettant d'atteindre une résolution de 0.4  $\mu\text{m}$ . La détection des endommagements est donc réalisée in-situ et les images des zones testées sont sauvegardées pour une analyse à posteriori (élimination d'artefacts de mesure). Nous reviendrons sur ce point dans la partie 2.3.3 et détaillerons la mise en œuvre de ce système.

La totalité du banc de mesure est automatisée à l'aide d'un programme développé avec le logiciel LabVIEW. Le programme permet la mesure de tenue au flux laser selon la procédure *I-on-I* et la procédure *S-on-I*. L'automatisation du banc garantit une bonne répétabilité des mesures et rend possible les études avec un grand nombre de tirs par énergie pour lesquelles le temps de test est très long.

### 2.3.2 Contrôle expérimental des conditions de tir

L'étude statistique de l'endommagement laser des matériaux nécessite l'utilisation de sources dont les caractéristiques sont, d'une part parfaitement connues et d'autre part stables dans le temps. En effet des variations brutales et non contrôlées des conditions de tirs d'une impulsion laser à l'autre auraient pour conséquence l'apparition d'artefacts de mesure sur les courbes de probabilité d'endommagement ainsi obtenues. Il est donc important de pouvoir décider à tout moment si le phénomène observé est le résultat de variations des conditions de tir ou plutôt de phénomènes physiques réels. De plus, dans le but de comparer les résultats de tenue au flux laser obtenus sur différents bancs, la connaissance des caractéristiques propres du laser utilisé (tableau 2-1) s'avère indispensable.

Tableau 2-1 Caractéristiques du laser utilisé pour les tests de tenue au flux laser

Longueur d'onde	1064 nm
Durée d'impulsion	11.5 ns
Énergie maximale en sortie du laser	70 mJ
Fréquence de répétition	10 Hz
Polarisation	linéaire

#### 2.3.2.1 Profil spatial et temporel du faisceau

##### Profil Spatial:

Une caméra CCD équipée d'un zoom adapté permet d'effectuer des mesures du

profil spatial du faisceau. Pour imager le faisceau incident, nous prélevons une partie du faisceau après la lentille de focalisation, et nous plaçons le système d'observation dans le plan de focalisation. Ceci permet de mesurer avec précision l'ensemble des paramètres du profil spatial. La figure 2-7 est un exemple du type de mesure que l'on peut obtenir au cours d'une campagne de test de tenue au flux.

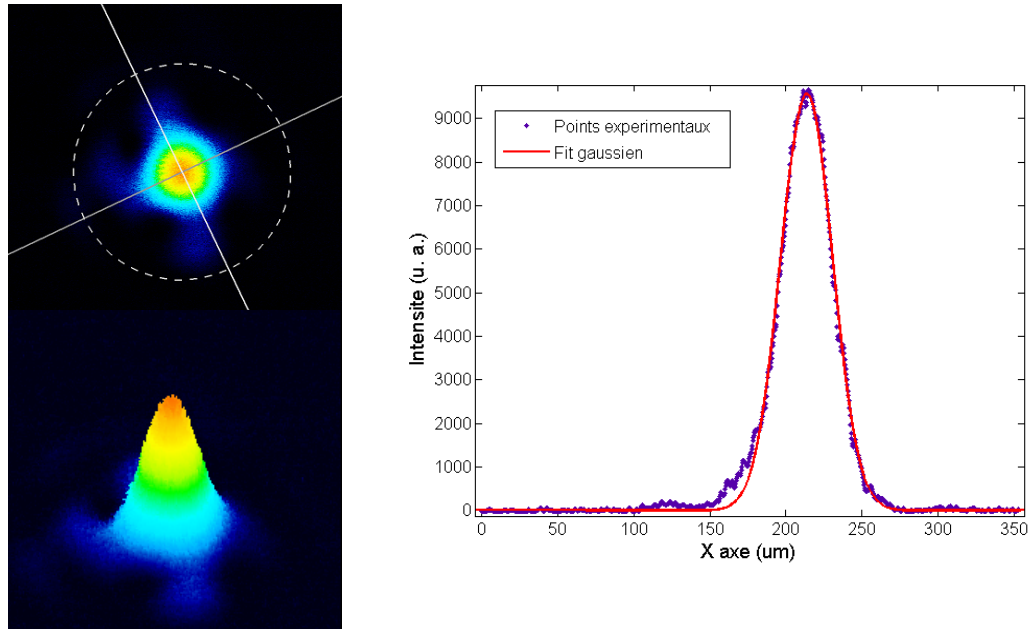


Figure 2-7 Mesure du profil spatial du faisceau laser focalisé

L'ajustement des points expérimentaux représentant le profil spatial peut être effectué à l'aide d'une enveloppe gaussienne. Le traitement de ces résultats permet alors d'avoir accès aux dimensions réelles du faisceau (en général la largeur à  $1/e^2$ ) ainsi qu'à la répartition spatiale d'énergie. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2-7, le faisceau focalisé n'est pas parfaitement gaussien. Une partie non négligeable de l'énergie contenue dans l'impulsion laser se situe dans les "pieds" de la distribution et par conséquent n'intervient pas dans le processus d'endommagement laser. Or la mesure de fluence se fait à partir d'un détecteur pyroélectrique qui mesure l'énergie globale du faisceau. Dans ces conditions, la prise en compte uniquement de la taille du faisceau à  $1/e^2$  revient à surestimer la tenue au flux laser du matériau. Pour remédier à ce problème de métrologie et conformément à ce qui est indiqué dans la norme ISO [31], cet artefact est contourné en définissant une taille de spot effective. De plus, la comparaison du profil spatial du faisceau d'irradiation avec l'endommagement créé permet éventuellement de déterminer la fluence localisée dans la zone d'impact.

### Profil temporel:

La connaissance de la durée d'impulsion est primordiale pour la caractérisation

de l'endommagement. Ainsi, une estimation précise de la largeur temporelle de l'impulsion permet à partir de la loi d'échelle en  $\sqrt{\tau}$  [34] de comparer les résultats obtenus dans différentes conditions.

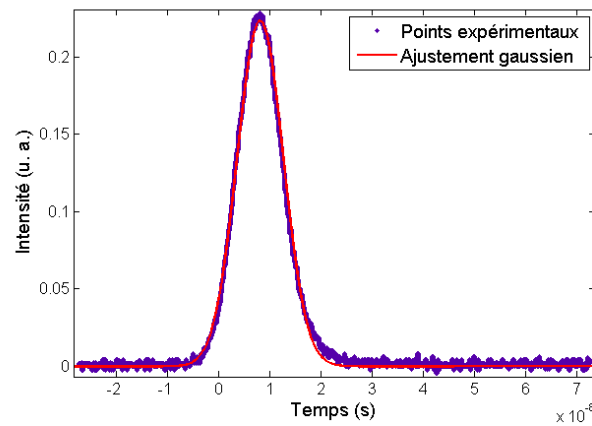


Figure 2-8 Mesure du profil temporel du faisceau laser ( $\lambda = 1064$  nm)

La figure 2-8 est une illustration représentative du profil temporel du laser 1064 nm à l'aide d'une photodiode rapide (temps de montée = 100 ps) et d'un oscilloscope de bande passante 500 MHz. Une bonne forme gaussienne provient de la cavité laser qui est monomode longitudinale. Nous définissons au même titre que pour le profil spatial, une durée d'impulsion effective  $\tau_{eff}$  donné par l'équation [31] :

$$\tau_{eff} = \frac{Q}{P_{pk}} = \frac{\int_0^{\infty} P(t)dt}{P_{pk}} \quad (2-1)$$

où  $Q$  est l'énergie d'impulsion totale,  $P_{pk}$  est la puissance de crête d'impulsion. Pour un profil gaussien  $P(t) = a \cdot \exp[-(t-b)^2/(2 \cdot c^2)]$ , on obtient  $\tau_{eff} = \sqrt{2\pi}c$ . Mesurée pour 200 tirs, la valeur moyenne de  $\tau_{eff}$  de  $11.5 \pm 0.23$  ns, soit un écart type relatif de 2.0%.

### 2.3.2.2 Stabilité en énergie

L'étude statistique de l'endommagement laser des matériaux nécessite comme nous l'avons vu précédemment d'effectuer un nombre  $N$  de tirs à la même fluence. Pour que ceci soit possible, le laser utilisé doit présenter une grande stabilité en énergie au cours du temps. Pour quantifier cette stabilité, nous avons enregistré à l'aide du détecteur pyroélectrique l'énergie de chaque impulsion sur 1000 tirs pour une fréquence de 10 Hz que nous utilisons dans les mesures.

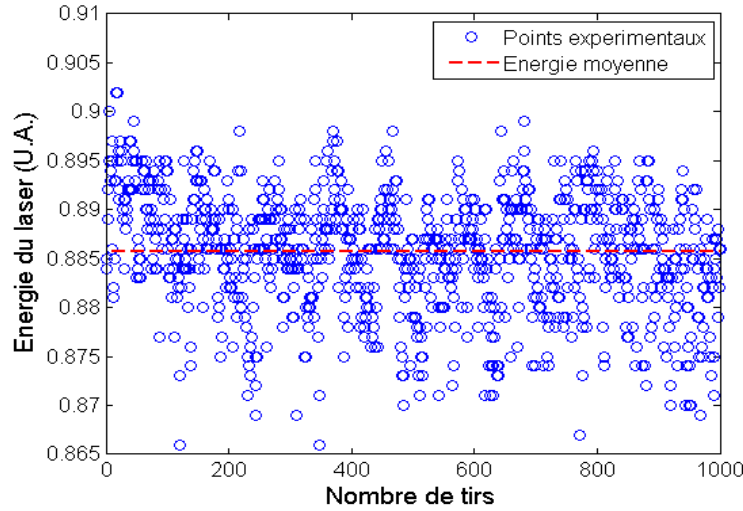


Figure 2-9. Stabilité en énergie avec un écart type ( $\sigma_E/E$ ) de 0.68% et une variation  $\max (E_{\max}/E)$  de 2.2%

La stabilité en énergie du lasers est acceptable (Écart type inférieur à 1 %). La variation maximal est de 2.2%. Néanmoins, l'enregistrement de l'énergie pour chaque impulsion permet d'autoriser l'existence de quelques fluctuations au cours de la campagne de mesure. Grâce à l'automatisation de la procédure de test, il est en effet possible de tenir compte de ces fluctuations lors du calcul statistique.

### 2.3.2.3 Stabilité spatiale du faisceau focalisé

Pour chaque impulsion laser, la fluence (ou densité d'énergie) d'irradiation est donnée grâce à la connaissance de l'énergie et de la taille du faisceau d'irradiation. Nous étudions donc ici la stabilité de la distribution spatiale du faisceau.

Pour un faisceau gaussien, le rayon du faisceau à une distance  $z$  du waist est donné par :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \quad (2-2)$$

où  $w_0$  est la taille du waist du faisceau laser focalisé,  $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$  est appelée la

longueur de Rayleigh. Nous avons donc enregistré le rayon du faisceau focalisé dans différents plans proches de la position de l'échantillon et nous évaluons par l'adaptation des données avec un modèle gaussien, le plan du waist, la taille du faisceau ainsi que la longueur de Rayleigh (voir figure 2-10). La statistique spatiale est effectuée avec 1000 tirs par plan.

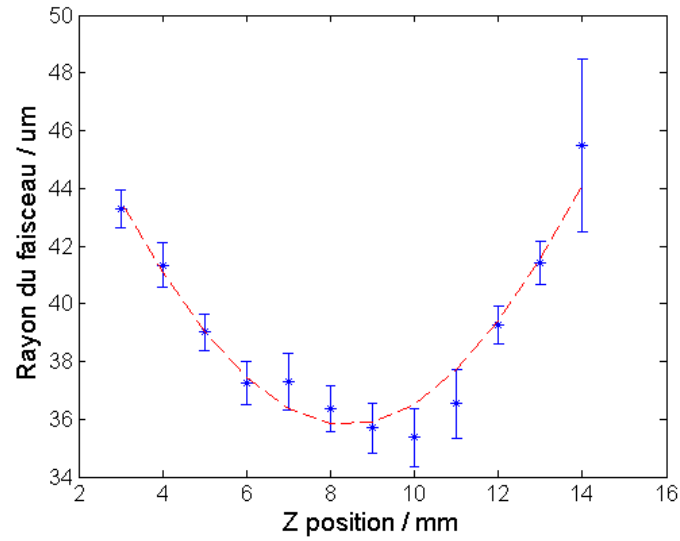


Figure 2-10 Enregistrement de la variation du rayon du faisceau aux différents plans ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , 10 Hz, distance focale de 300 mm)

La figure 2-11 représente l'évolution de la surface efficace à  $1/e^2$  du faisceau focalisé par une lentille dont la distance focale est 300 mm (de marque Thorlabs LA 4579). Nous obtenons dans ce cas un rayon de faisceau égal à  $36.5 \mu\text{m} \pm 1.3 \mu\text{m}$ . L'utilisation d'une lentille avec une courte distance focale permet d'obtenir un faisceau de petit rayon et petite longueur de Rayleigh. (Tableau 2-2)

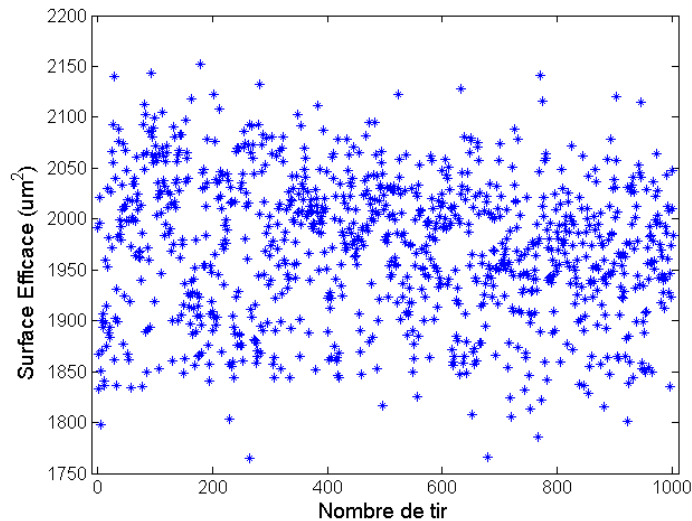


Figure 2-11 Enregistrement de la variation de la surface efficace du faisceau focalisé en fonction du nombre de tirs ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , 10 Hz, distance focale de 300 mm)

Dans le cas de la procédure *S-on-1* il est également nécessaire que la position du faisceau au cours du temps soit stable. Pour cette raison, le laser utilisé doit présenter

un dépointage entre deux tirs successifs négligeable devant le diamètre du faisceau. La figure 2-12 montre les variations de position du centre du spot laser au cours de 1000 tirs successifs. Ce résultat obtenu dans le cas d'un faisceau laser 1064 nm de rayon 36.5  $\mu\text{m}$  montre que le dépointage ne dépasse pas 5  $\mu\text{m}$ .

Tableau 2-2 Statistique des paramètres obtenus avec des lentilles de distances focales différentes

Distance focale (mm)	Waist ( $\mu\text{m}$ )	Longueur de Rayleigh (mm)	Surface efficace au waist ( $\mu\text{m}^2$ )	Écart type de la Surface efficace (%)
200	23.8 $\pm$ 1.2	3	964 $\pm$ 48	5
300	36.5 $\pm$ 1.3	7.946	1972 $\pm$ 69	3.5

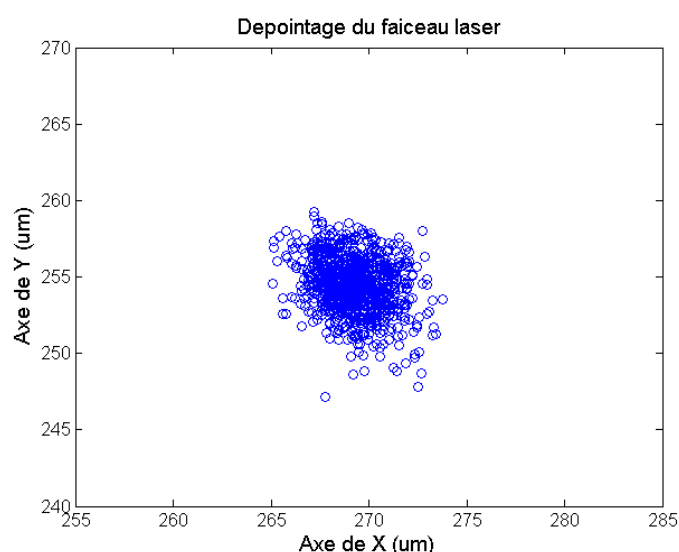


Figure 2-12 Enregistrement de la position du faisceau focalisé dans le cas de 1000 tirs successifs ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , 10 Hz, distance focale de 300 mm)

### 2.3.2.4 Précision des mesures

#### **$\alpha$ . Incertitude sur la probabilité d'endommagement**

Les courbes de seuil mesurées en mode *I-on-I* sont obtenues en irradiant successivement  $N$  sites indépendants pour chaque densité d'énergie  $F$ . On note  $m$  le nombre de sites ayant été endommagés à cette densité d'énergie. La probabilité d'endommagement est alors donnée par  $P(F)=m/N$ . Les mesures de probabilité d'endommagement s'obtiennent à partir d'un nombre limité de tirs lasers. Il faut donc choisir le nombre  $N$  de sites à tester afin d'obtenir le meilleur compromis entre la précision des mesures et la rapidité d'exécution du test. La loi de probabilité d'endommagement suit une loi binomiale, par conséquent l'écart type sur le résultat est donné par la relation suivante :

$$\frac{\sigma_p}{p} = \sqrt{\frac{1-p}{pN}} \quad (2-3)$$

L'erreur sur la détermination de la probabilité d'endommagement dépend donc du nombre total de sites testés  $N$  mais aussi du nombre de sites ayant claqué à cette densité d'énergie ( $p = m/N$ ). De ce fait, les barres d'erreur expérimentales devraient être calculées pour chaque densité d'énergie. Pour simplifier, nous définissons une barre d'erreur unique à partir du cas le plus défavorable ( $p = 0.5$ ). Toutes les mesures présentées dans la suite de la thèse ont été réalisées avec une statistique sur 50 sites par densité d'énergie, soit une erreur sur la mesure de  $\pm 7\%$ .

### **β. Incertitude sur la densité d'énergie**

La valeur de la densité d'énergie  $F$  est obtenue grâce à la mesure de l'énergie  $E$  à chaque tir et à la valeur du rayon  $r$  du faisceau laser au waist.

$$F = \frac{E}{\pi r^2} \quad (2-4)$$

L'écart-type sur la valeur de  $F$  est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\sigma_F}{F} = 2 \frac{\sigma_r}{r} + \frac{\sigma_E}{E} \quad (2-5)$$

La précision de calibration du détecteur Ophir PE10BB, est de  $\pm 3\%$  à  $1.064 \mu\text{m}$ . C'est une erreur systématique qui n'est pas à prendre en compte dans le cas de mesures comparatives. D'autre part, nous avons mesuré un écart-type de  $\pm 5\%$  sur la valeur du rayon au waist, c'est une erreur de nature aléatoire. L'erreur sur la densité d'énergie est en toute rigueur égale à  $\pm 13\%$ .

### **2.3.3 Détection de l'endommagement du matériau**

Un point important de la métrologie de la tenue au flux laser réside dans la détection des endommagements créés. De nombreuses techniques sont régulièrement utilisées. Nous pouvons par exemple citer les variations de diffusion d'un laser sonde, la détection d'une onde de choc sonore ou encore la détection de l'endommagement par microscopie optique. En ce qui concerne le dispositif expérimental développé à l'Institut Fresnel, la détection ont été mis en œuvre par microscopie Nomarski in-situ.

L'avantage principal du banc de mesure utilisé pendant la thèse réside dans la détection des endommagements de manière in-situ et en temps réel. Pour cela un microscope Nomarski placé derrière l'échantillon permet de suivre l'évolution de la

zone étudiée au cours du temps (avant et après tir) et ainsi de conclure ou non à l'endommagement du matériau après irradiation laser. Des objectifs à longue distance de travail permettent d'observer aussi bien la face avant que la face arrière d'échantillons épais (jusqu'à 1.5 cm). Un grandissement maximal de 1000 couplé à une caméra CCD (0.0006 lux) confère à ce moyen de détection une très grande sensibilité.

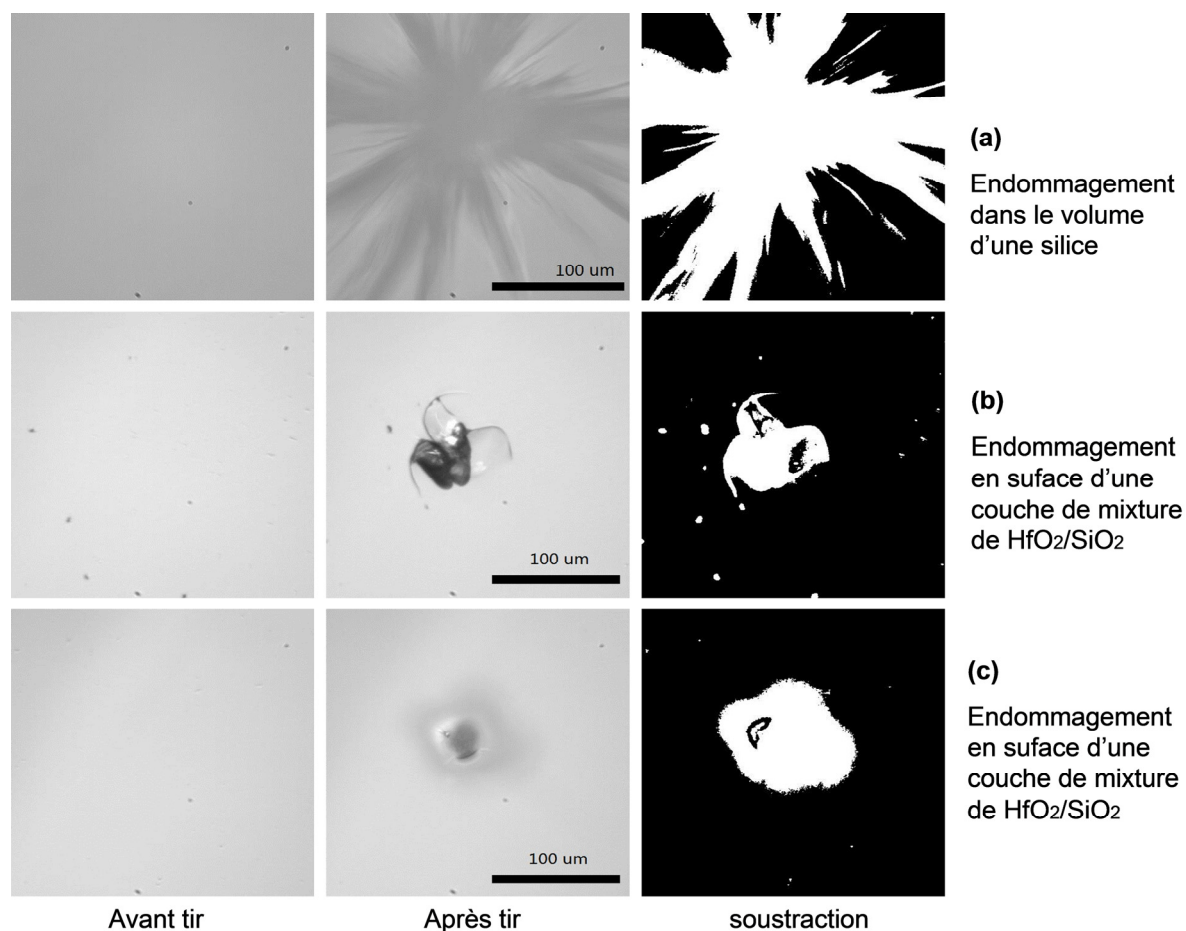


Figure 2-13 Détection des endommagements par microscopie optique : (a) Endommagement dans le volume d'une silice ; (b) délamination d'une couche de mixture  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  ; (c) brûlure d'une couche de mixture  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ .

Dans un but de rapidité et de simplicité d'exécution ce mode de détection est automatisé. La procédure est basée sur la comparaison des images avant et après tir laser (figure 2-13). L'avantage majeur de cette méthode réside dans la possibilité d'éliminer a posteriori les artefacts de mesure. L'enregistrement des images de la zone irradiée avant et après tir permet en effet de s'assurer que la modification du matériau est bien réelle.



### **2.3.4. Morphologies**

Une inspection ex situ des endommagements est réalisée après chaque test avec un microscope (Carl Zeiss Axiotech) pouvant travailler en champ clair, champ sombre ou contraste interférentiel (mode Nomarski), muni de différents objectifs (x20, x50, x100). Le mode Nomarski que nous avons utilisé pour nos mesures permet de détecter des variations d'épaisseur optique de l'ordre de quelques nanomètres. Ce mode est d'ailleurs particulièrement intéressant pour détecter les toutes premières étapes du processus d'endommagement lorsque le cratère commence seulement à se former.

## **2.4 Caractérisation non-destructive des couches minces optiques**

Nous avons discuté et analysé le fonctionnement du laser (profil spatial et temporel, énergie, etc.). Puisque l'endommagement est un processus basé sur l'interaction laser matière, les propriétés des matériaux irradiés sont déterminantes pour étudier les causes et les mécanismes de l'endommagement. Dans nos études, nous nous consacrons aux effets de l'irradiation sur des couches minces préparées par IBS ("Ion Beam Sputtering" en anglais). Les propriétés de ces couches peuvent être très différentes du matériau massif. Il est donc nécessaire de bien caractériser nos échantillons pour mener nos études. Pour cela nous avons eu accès à une palette de diagnostics que nous allons présenter. Nous présenterons chaque fois un exemple de résultat obtenu sur nos échantillons.

### **2.4.1 Spectrophotométrie**

Les indices complexes et l'épaisseur de chaque couche déterminent les propriétés optiques et la répartition du champ électromagnétique (qui influe sur le processus d'endommagement) dans un empilement de couches. L'indice de réfraction de la couche peut dévier de celui du matériau massif, en fonction de la porosité, de la stœchiométrie, de la structure de la couche. L'indice de réfraction va nous permettre d'évaluer la composition dans le cas d'une mixture, et le coefficient d'extinction nous permettra de quantifier le niveau d'absorption et puis de dériver la largeur de bande interdite. L'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche sont déterminés à partir du spectre de réflexion ou transmission. Ces mesures ont été effectuées au cours de la thèse à l'aide de différents instruments :

- Spectrophotomètre de type Lambda 18 PerkinElmer (IF), LAMBDA 950 PerkinElmer (VULRC), LAMBDA 900 PerkinElmer et un spectromètre VUV dédié aux mesures de largeur de bande interdite (LZH) [35].
- Ellipsomètre spectral (SOPRA GES5), disponible à l'Institut de Physique de Lituanie.

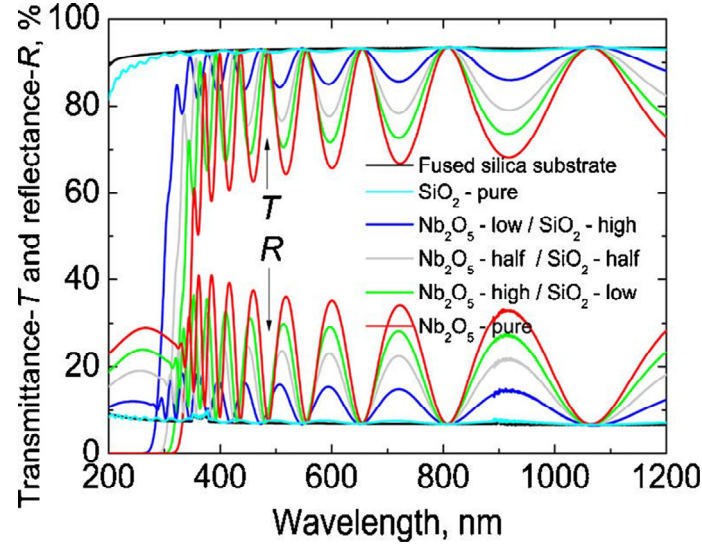


Figure 2-14 Réflexion et transmission des mixtures de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> mesurées par spectrophotométrie.

#### 2.4.1.1 Détermination des fractions volumiques pour les mixtures

L'indice de réfraction d'une mixture dépend des indices de réfraction des matériaux du mélange et de leurs fractions volumiques. Les différentes théories de milieu effectif établissent un lien entre les propriétés optiques des mixtures et leur composition et nous offrent ainsi une voie pour évaluer les fractions volumiques des constituants du mélange [36]. Les théories le plus souvent utilisées sont les modèles de Maxwell-Garnett (MG), Bruggeman (BG) et de Lorentz-Lorenz (LL). Les équations de calcul sont données ci dessous :

$$MG: \frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_H}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_H} = (1 - f_H) \frac{\epsilon_L - \epsilon_H}{\epsilon_L + 2\epsilon_H} \quad (2-6)$$

$$BG: f_H \frac{\epsilon_H - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_H + 2\epsilon_{\text{eff}}} + (1 - f_H) \frac{\epsilon_L - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_L + 2\epsilon_{\text{eff}}} = 0 \quad (2-7)$$

$$LL: \frac{\epsilon_{\text{eff}} - 1}{\epsilon_{\text{eff}} + 2} = f_H \frac{\epsilon_H - 1}{\epsilon_H + 2} + (1 - f_H) \frac{\epsilon_L - 1}{\epsilon_L + 2} \quad (2-8)$$

où  $\epsilon_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_H$ ,  $\epsilon_L$ , sont les permittivités du milieu effectif, de matériau haut indice et de matériau bas indice. Dès que l'indice de réfraction effectif est donné d'après une analyse spectroscopique, la fraction volumique  $f_H$  du matériau haut indice peut être obtenue par les trois modèles. Dans la figure 2-15 est présenté un exemple de calcul de  $f_H$  dans les mixtures de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, les valeurs données montrent un petit décalage entre les différents modèles. La valeur du modèle BG est choisie car  $f_H$  reste constante

avec la longueur d'onde notamment dans la partie ultraviolette du spectre.

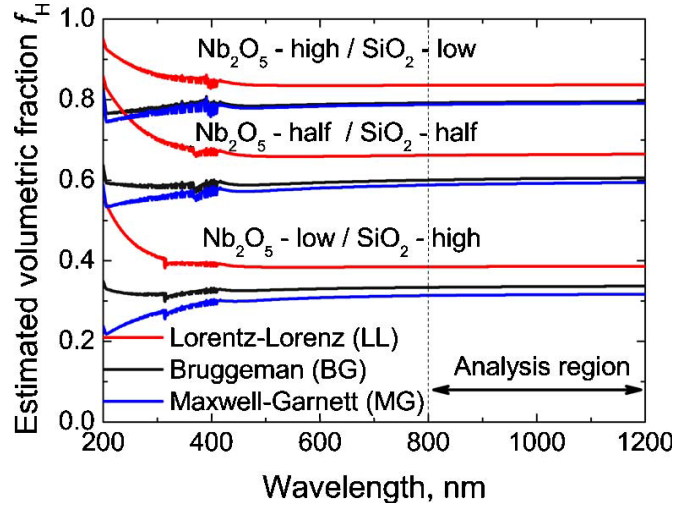


Figure 2-15 Fraction volumique  $f_H$  du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  calculée par les théories de milieu effectif.

#### 2.4.1.2 Détermination de la largeur de bande interdite

La technique la plus couramment employée, pour déterminer la valeur de la largeur de bande interdite, consiste à étudier la transition entre la fin de la zone de transparence et le début de l'absorption, observable sur les spectres en transmission et en réflexion. L'interprétation des données obtenues s'avère cependant délicate. En effet le cœur du problème réside dans le choix du modèle et du critère appropriés à la détermination de la largeur de bande interdite. Une étude récente menée au sein de l'Institut Fresnel montre notamment que le choix du modèle dépend du matériau à analyser [37]. L'une des approches qui nous permet d'obtenir la largeur de bande interdite d'une couche mince est d'exploiter directement la courbe d'absorption. Le coefficient d'absorption est défini par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2-9)$$

où  $k$  représente le coefficient d'extinction qui est calculé à partir des spectres de transmission et/ou de réflexion grâce à une relation de dispersion (par exemple le modèle de Sellmeier). La largeur de bande interdite est alors déterminée par différents traitements de la courbe d'absorption. Premièrement une méthode consiste à définir la largeur de bande interdite comme la valeur de l'énergie du photon pour laquelle le coefficient d'absorption atteint une valeur seuil [38]. La figure 2-16 nous montre un exemple : les valeurs  $E_{04}$  correspondent à un coefficient d'absorption de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour les mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

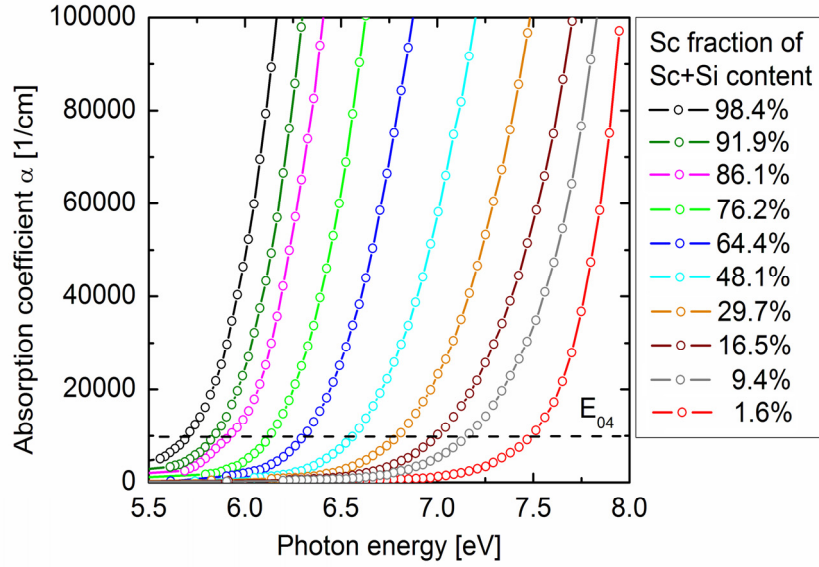


Figure 2-16 Valeurs de largeurs de bande interdite  $E_{04}$  à partir d'une valeur seuil du coefficient d'absorption.

Deuxièmement une méthode consiste à modéliser l'évolution du coefficient d'absorption avec l'énergie du photon  $h\nu$  par différentes lois de proportionnalité dépendant de la largeur de bande interdite. Les principaux modèles employés sont ceux de Tauc et de Cody définis tels que [39] :

$$h\nu \cdot \alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_T)^2 \quad (2-10)$$

$$\frac{\alpha(h\nu)}{h\nu} \propto (h\nu - E_C)^2 \quad (2-11)$$

Où  $E_T$  et  $E_C$  représentent la largeur de bande interdite de Tauc et de Cody. Un exemple est donné dans la figure 2-17 sur les mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , les largeurs de bande interdite sont calculées à partir du modèle de Tauc.

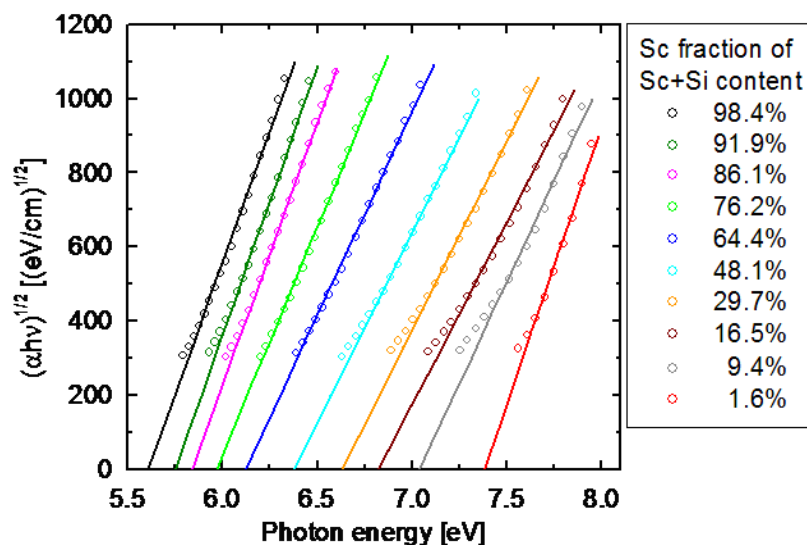


Figure 2-17 Détermination de la largeur de bande interdite des mixtures  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  par le modèle de Tauc.

De plus une autre méthode consiste à rechercher le point d'inflexion de la première dérivée de  $\alpha$  en fonction de l'énergie du photon, méthode dérivée de l'équation de Urbach [40].

## 2.4.2 Spectroscopie de photoélectrons X

La technique XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est un moyen d'investigation parmi les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux. L'analyse a été réalisée avec l'instrument PHI Quantera SXM. Un faisceau de rayons X avec un diamètre de 100 microns vient exciter la surface. On analyse en énergie les photoélectrons émis. Il y a une correspondance entre cette énergie et l'atome émetteur. C'est une technique d'analyse de surface, la profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm. Pour étudier les compositions le long de la profondeur, un pistolet de pulvérisation fonctionnant avec du gaz argon à une tension d'accélération de 3 kV a été utilisé afin de retirer la couche mince sur une surface d'un millimètre carré.

Les résultats sont obtenus sous forme d'un spectre composé de pics qui caractérisent les éléments présents à la surface. L'aire sous le pic permet le calcul de la concentration élémentaire atomique en %. Un deuxième type de spectre peut être réalisé : le spectre spécifique d'un élément. Lorsqu'on déconvolue le pic, on peut connaître les liaisons chimiques de l'atome.

Nous présentons un exemple d'analyse sur des mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  en figure 2-18. Les spectres XPS haute résolution des pics de **Sc2p** (a), de **Si2p** (b) et de **O1s** (c) d'une mixture de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  sont présentés. Le signal **O1s** montre deux éléments correspondant aux deux énergies de liaison  $E_L$  dans  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ , respectivement.

Une érosion de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions Argon peut être menée pour réaliser des profils en profondeur (figure 2-18 d). Les concentrations atomiques des trois éléments Sc, Si et O sont tracées en fonction de la profondeur de pulvérisation dans une mixture  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . L'écart-type des concentrations est inférieur à 0.5% pour les dix mixtures étudiées, il est donc raisonnable de définir des valeurs moyennes pour la composition.

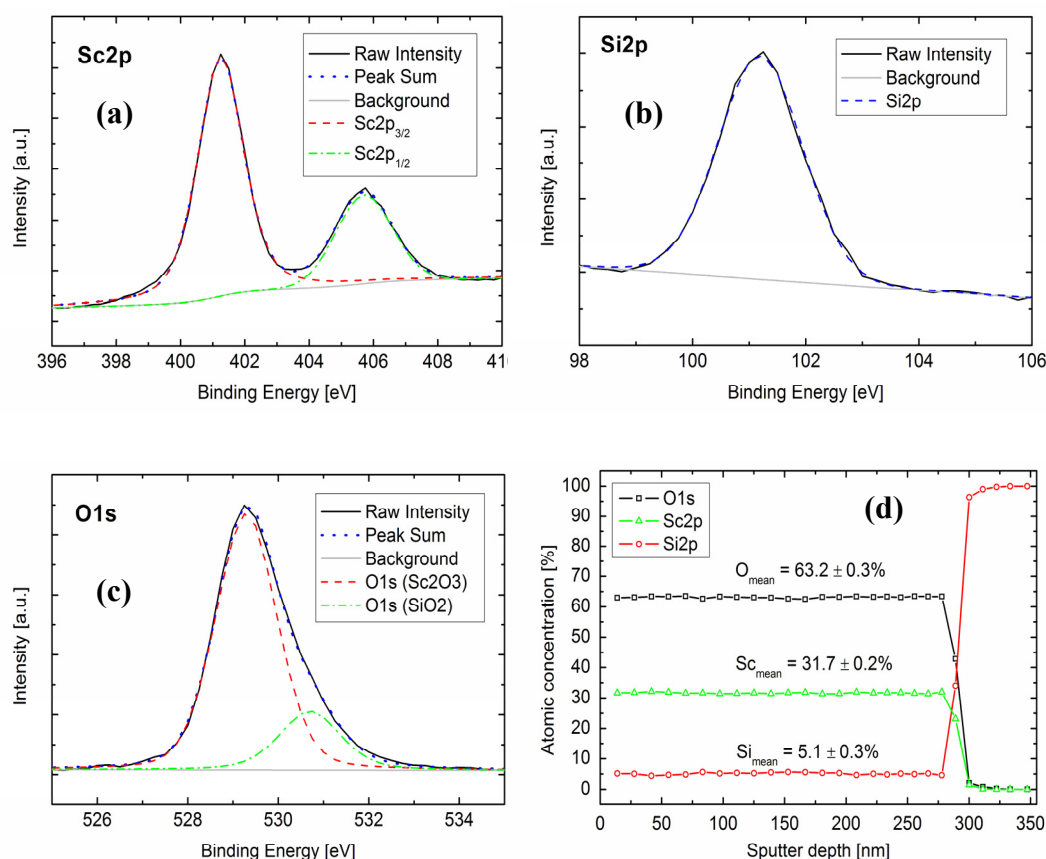


Figure 2-18 Exemple de mesures XPS sur une mixture  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . (a) spectres XPS des pics de **Sc2p** ; (b) spectres XPS des pics de **Si2p** ; (c) spectres XPS des pics de **O1s** ; (d) les concentrations atomiques des trois éléments Sc, Si et O en fonction de la profondeur de pulvérisation.

### 2.4.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) est une autre technique utilisée pour déterminer la composition de matériaux. La méthode est basée sur l'étude du phénomène de collision élastique entre un faisceau d'ions de haute énergie et les atomes de la cible à analyser. On détecte ainsi les ions incidents qui reviennent vers l'arrière après le choc et dont l'énergie porte l'information sur la masse de l'atome sur lequel a eu lieu l'interaction.

et la profondeur à laquelle se trouvait ce dernier. Ceci est rendu possible par la bonne connaissance de la perte d'énergie des ions dans la matière, et la quantification des spectres est obtenue grâce à la parfaite connaissance théorique des phénomènes mis en jeu. Les spectres RBS ont été réalisés à l'université de Vilnius en utilisant un accélérateur de particules électrostatique "Tandetron 4110A". Les spectres d'énergie des ions rétrodiffusés provenant de la région proche de la surface de l'échantillon ont été mesurés par un détecteur silicium (50 mm<sup>2</sup> de surface, la résolution de l'énergie 17 keV). Ils ont été ajustés en utilisant le code RBXN de manière itérative. Une description plus détaillée des méthodes d'analyse numériques utilisées peut être trouvée dans la référence [41]. Nous présentons un exemple de résultat sur des couches de mixtures Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /SiO<sub>2</sub> dans la figure 2-19, où les spectres sont mesurés avec des faisceaux de protons de différentes énergies (0.8 MeV pour la jaune, 1.4 MeV pour la verte et 1.8 MeV pour la rouge). Les courbes résultats d'ajustement sont tracées en noir. Les concentrations atomiques sont estimées à partir des ajustements. L'erreur-type d'estimation de fractions des éléments molaires est de moins de 2.5%.

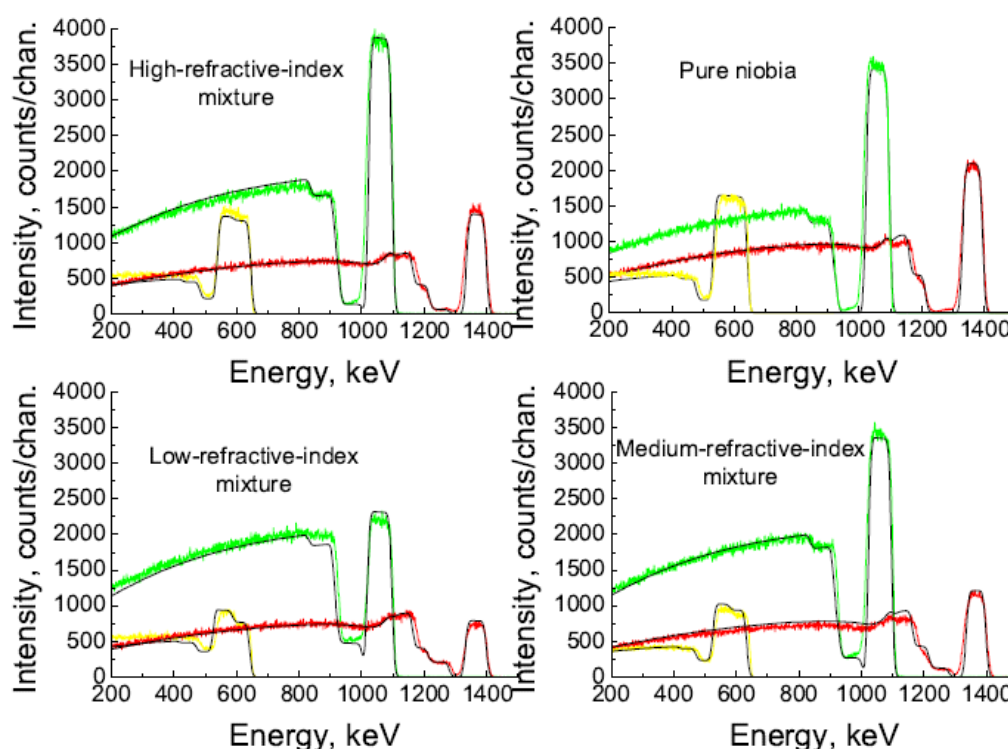


Figure 2-19 Spectres RBS des couches de mixtures Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /SiO<sub>2</sub>: courbes mesurées (jaune 0.8 MeV, verte 1.4 MeV, rouge 1.8 MeV) et ajustées (noir).

#### 2.4.4. Diffraction X

Le cristal parfait est un modèle idéal, dans lequel les espèces (molécules, ions, atomes) sont empilées de manière régulière et infinie. Dans le processus de dépôt, les couches se forment pas à pas par agglomération. Le taux de cristallinité d'une couche dépend du matériau et des conditions de préparation et reflète les ordres d'alignement



des molécules, ions et atomes. Une couche souvent présente un composé amorphe ou polycristallin. La structure est très liée aux défauts, aux contraintes etc...qui sont des facteurs essentiels dans le processus d'endommagement.

La cristallinité des échantillons a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre Philips Xpert MPD (détecteur Xcelerator). Cet instrument travaille en géométrie de para-focalisation Bragg-Brentano. La source de rayons X est constituée d'un tube céramique à rayons X muni d'une anode Cu. La raie spectrale  $K_\alpha$  a été utilisée pour l'analyse XRD (X Ray diffraction),  $K_\beta$  étant éliminée par un filtre Ni. L'identification de la phase cristalline a été réalisée en utilisant la base de données "Powder Diffraction File PDF-2". Un exemple est donné dans la figure 2-20 sur la mesure des mixtures  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . Seule la couche de  $\text{ZrO}_2$  présente une forte cristallinité qui disparaît dès qu'une fraction de  $\text{SiO}_2$  est introduite.

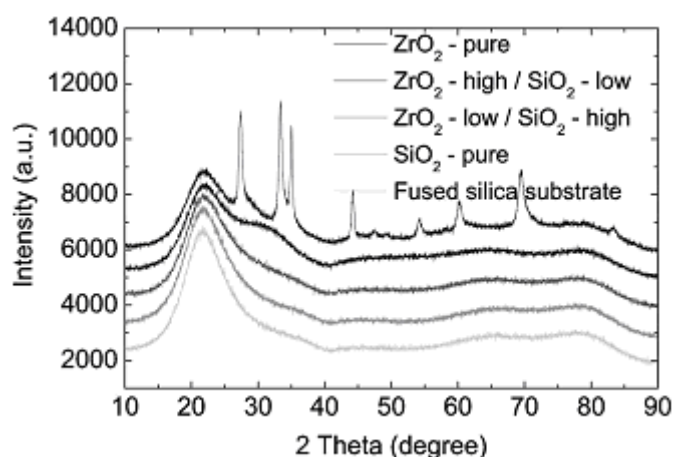


Figure 2-20 Spectre de diffraction X des mixtures  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ .

#### 2.4.5. Microscopie à force atomique, diffusion

Un microscope à force atomique (AFM) de type Quesant Q-scope 250 de Ambios Technologies est employé afin d'évaluer la rugosité des échantillons. Cet instrument possède une dynamique piezoscaner latérale de  $80\mu\text{m}$  et une limitation verticale inférieure à  $10\mu\text{m}$ . A l'aide de celui-ci des cartographies de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , en mode contact, ont été réalisées. Les images obtenues peuvent être corrélées à la cristallinité des couches mesurée par diffraction X. La couche d'oxyde de zirconium présente une surface plus rugueuse qui peut être associée à la forte cristallinité de la couche. Les couches amorphes montrent des rugosités plus petites.



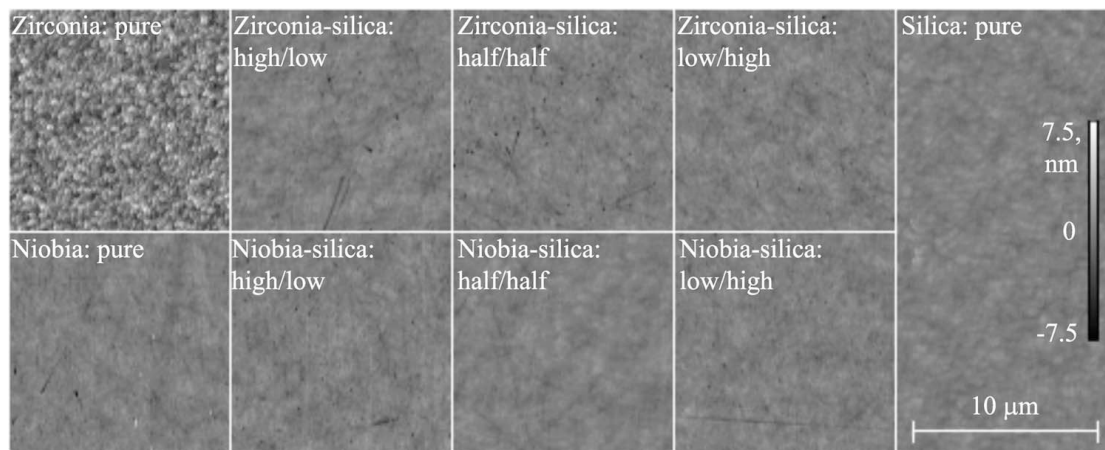


Figure 2-21 Morphologies de la surface des mixtures  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  par AFM.

Par ailleurs, le niveau de diffusion de la lumière est également un diagnostic intéressant qui apporte de l'information provenant de la surface ainsi que du volume. Des défauts tels que des contaminants, des joints de grain, ou d'autres inhomogénéités sont responsables de la diffusion. Nos mesures ont été effectuées par diffusion résolue en angle (ARS) sur le banc développé au sein de l'Institut Fresnel [42], et par mesure totale de la diffusion (TIS) réalisée quant à elle à Vilnius [43]. Une comparaison de la rugosité mesurée par les différentes techniques sera présentée dans le chapitre 5.

## 2.5 Conclusion

Nous avons décrit un banc dédié à l'étude de l'endommagement laser équipé d'un laser Nd :YAG impulsif polarisé fonctionnant en régime nanoseconde (Laser Quantel YG-980). Le laser a été caractérisé, sa durée d'impulsion est de 11.5 ns, et différentes tailles du faisceau peuvent être réalisées à l'aide de lentilles de différentes distances focales. Un microscope Nomarski a été mis en œuvre pour la détection des endommagements in-situ et en temps réel. Différentes techniques de caractérisation non destructives ont été employées et présentées. Grâce à ces techniques les propriétés physiques (indice de réfraction, épaisseur, largeur de bande interdite et rugosité), les propriétés chimiques (composition, taux d'oxydation) ainsi que la structure des échantillons en couches minces peuvent être caractérisées.

# Chapitre 3 Modélisation de l'initiation de l'endommagement laser en régime nanoseconde : défaut, modèle thermique et modèle statistique

<b>3.1 Modèle thermique .....</b>	<b>51</b>
3.1.1 Introduction sur la modélisation électromagnétique pour le calcul de l'absorptivité.....	51
3.1.2 Modélisation du problème radiatif en 3D.....	52
a. Notation.....	52
b. Problème électromagnétique.....	53
c. Formulation faible et troncature des domaines .....	56
d Analyse du problème thermique .....	57
3.1.3 Modélisation du problème radiatif en 2D.....	59
<b>3.2 Modélisation des comportements statistiques des phénomènes d'endommagement laser .....</b>	<b>60</b>
3.2.1 Contexte .....	60
3.2.2 Modèles statistiques .....	61
3.2.2.1 Modèle statistique gaussien .....	62
3.2.2.2 Modèle statistique en loi de puissance .....	63
<b>3.3 Couplage entre approche statistique et modèle thermique de l'endommagement laser .....</b>	<b>64</b>
3.3.1 L'absorption d'une particule.....	65
3.3.2 Fluence critique.....	68
3.3.3 Distribution de la densité des précurseurs en fonction de la fluence.....	70
3.3.4 Influence des paramètres du modèle thermique sur les courbes de probabilité d'endommagement théoriques .....	71
3.3.4.1 Influence de l'indice complexe du défaut et du matériau hôte.....	72
3.3.4.2 Influence des limites de la taille de défaut.....	74
3.3.4.3 Influence de la conductivité thermique du matériau hôte .....	75
3.3.4.4 Influence de la température critique.....	76
3.3.4.5 Influence de la masse volumique et de la capacité calorifique .....	76
<b>3.4 Conclusion.....</b>	<b>77</b>

Nous avons mentionné au chapitre 1 qu'en régime nanoseconde, l'endommagement laser sur des composants optiques est un phénomène complexe faisant intervenir différents processus physiques. Parmi ceux ci les effets thermiques photo-induites jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme d'initiation lorsque des défauts absorbants sont impliqués. Nous allons donc dans ce chapitre décrire en détail notre approche pour modéliser ces phénomènes.

Les défauts mis en jeu dans les mécanismes d'endommagement laser peuvent être de taille nanométrique [44-47] et sont généralement indétectables par des techniques d'analyse classique du fait de leur faible densité. La nature, la géométrie et les caractéristiques des défauts sont donc très difficiles à caractériser. Dans le cas des surfaces, les défauts initiateurs peuvent être des résidus de polissage [48], des fractures sous-surfaciques [49] ou des contaminants particuliers ou moléculaires [50]. En ce qui concerne les cristaux non-linéaires, les défauts sont souvent liés à des problèmes de croissance et peuvent consister en des impuretés dans la solution, des dislocations, ...[2]. Dans le cas de couches minces déposées à partir de sources métalliques sous atmosphère oxydante, telles que celles que nous analyserons dans les chapitres suivants, les défauts envisageables peuvent être de nature métallique ou diélectrique (éjection du creuset, agrégats non stœchiométriques).

Une approche intéressante pour progresser sur la compréhension des mécanismes d'initiation par des défauts a consisté à étudier des défauts introduits de façon intentionnelle et de propriétés connues. Les modélisations ainsi que les expérimentations utilisant des billes d'or dans des couches minces optiques ont ainsi été étudiées, notamment lors de précédents thèses ou post doc dans l'équipe [5, 51]. Ces études théoriques et expérimentales [52-55] ont mis en évidence que le processus d'endommagement implique plusieurs étapes : absorption de l'énergie par un défaut nanométrique, échauffement du défaut, transfert d'énergie à la matrice environnante (par rayonnement, conduction), augmentation de l'absorption de la matrice durant l'impulsion laser par la création de défauts, génération d'un plasma absorbant, ceci conduisant irrémédiablement à un endommagement macroscopique si suffisamment d'énergie est fournie. A partir d'un germe qui peut être nanométrique, il est ainsi possible de créer une zone fortement absorbante lors du tir laser susceptible de créer un dommage macroscopique. Ce sont ces études qui nous ont guidés pour mettre en place les modèles que nous allons décrire par la suite. En effet, nous n'allons pas essayer de modéliser tout le processus, mais seulement tenter d'estimer les énergies nécessaires à l'enclenchement du processus (initiation). Pour cela nous supposons l'atteinte d'une température critique, comme nous l'exposerons par la suite.

Nous présentons donc dans ce chapitre une modélisation de l'interaction laser composant optique multicouche en régime nanoseconde basée sur la méthode des éléments finis et développée antérieurement à l'Institut Fresnel [51, 56-58]. La répartition du champ électromagnétique y est calculée en premier lieu, puis les répartitions de température en deuxième lieu. Ce modèle que nous avons utilisé dans les chapitres 4 et 5 a la capacité de traiter le cas d'empilement d'une ou plusieurs

couches incluant des défauts absorbants. Un des intérêts est de pouvoir traiter des géométries de structures et de défauts totalement arbitraires, contrairement à la théorie de Mie qui est souvent utilisée dans ce type d'approche. Des applications du modèle seront données dans le chapitre suivant et nous nous contenterons ici de le décrire.

En complément de cette approche physique du mécanisme d'endommagement laser, nous développerons également les outils statistiques utilisés au cours de cette thèse. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que l'endommagement laser a un caractère probabiliste. De ce fait, l'analyse des courbes de probabilité d'endommagement est une voie intéressante pour extraire des informations liées aux processus d'endommagement laser. Dans ce chapitre nous présentons donc les modèles statistiques permettant d'accéder aux caractéristiques des défauts, telle que la densité de précurseur.

Nous nous intéresserons ensuite au couplage de ces deux modèles thermique et statistique, couplage qui permet le calcul des courbes de probabilité d'endommagement et l'ajustement des données expérimentales. Nous étudierons l'influence des différents paramètres des couches et des défauts sur les probabilités d'endommagement calculées afin de choisir judicieusement les paramètres et la méthode d'ajustement.

## **3.1 Modèle thermique**

### **3.1.1 Introduction sur la modélisation électromagnétique pour le calcul de l'absorptivité**

En considérant des défauts absorbants comme les initiateurs d'endommagement dans les composants optiques, pour une analyse thermique dans le modèle, le calcul d'absorptivité des défauts absorbants est essentiel. Quand ces défauts ont une géométrie avec une symétrie radiale, nous pouvons parfaitement utiliser la théorie de Mie qui par une résolution simplifiée des équations Maxwell donne la distribution du champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la particule, à partir de laquelle on peut déduire les pertes (la dissipation d'énergie) puis l'absorptivité. Mais le problème est que rien ne prouve que les défauts que nous utilisons sont des défauts sphériques, ils peuvent au contraire avoir une géométrie très complexe et de plus interagir entre eux.

L'étude rigoureuse de la distribution des champs électromagnétiques dans des structures de géométrie quelconque et comportant des matériaux à perte est un sujet qui a largement été traité dans la littérature. Les méthodes dédiées à la résolution de ce type de problème de diffusion électromagnétique sont passées en revue par F. Kahnert [59]. Les méthodes basées sur la résolution d'équations différentielles sont les plus largement utilisées, telles que la méthode SVM (*Separation of Variables Method*), la méthode FDTD (*Finite Difference Time Domain method*), la méthode FEM (*Finite Element Method*), la méthode DMF (*Discretised Mie formalism*), la

méthode RCWA (*Rigorous Coupled Wave Method*), la méthode FMM (*Fourier Modal Method*).

La méthode FEM est employée dans nos études car elle est adaptée aux modèles multi-physiques. Les différents phénomènes physiques représentés par des équations aux dérivées partielles distincts peuvent être résolus sur le même maillage tridimensionnel (3D) du domaine de calcul. Un modèle tridimensionnel a été développé en 2009 lors de la thèse de G. Démsy [30] et appliqué au filtrage spectral dans les imageurs CMOS puis étendu lors de son post-doctorat pour traiter des problématiques d'endommagement laser [51]. Dans notre étude, ce modèle a constitué notre base de travail et a été repris afin d'analyser le champ électromagnétique diffracté par des défauts susceptibles d'initier des dommages laser. L'énergie laser absorbée par ces défauts est évaluée puis l'analyse du champ de température est effectuée en considérant ces défauts comme des sources de chaleur. La difficulté principale dans la modélisation de la diffusion d'une onde plane provient du fait que nous traitons de sources à l'infini tandis que le domaine de calcul doit être délimité. Elle est surmontée par un traitement rigoureux de la source d'onde plane grâce à une équivalence du problème de diffusion avec celui d'un rayonnement dont la source est localisée à l'intérieur du domaine d'étude [60]. Des couches parfaitement adaptées (PML) sont de plus utilisées pour tronquer l'espace libre.

### 3.1.2 Modélisation du problème radiatif en 3D

L'étude multi-physique peut être décomposée en deux étapes : d'abord, (i) la résolution des équations de Maxwell vectorielles afin de déterminer la distribution du champ électromagnétique diffusé et absorbé par le défaut à perte, puis (ii) la résolution de l'équation de la chaleur dont les sources dépendent de la distribution des pertes par effet Joule obtenues lors de la première étape. Notons que dans cette étude les variations des propriétés optiques et thermiques en fonction de la température ne sont pas prises en compte. Ceci est cependant envisageable dans le cadre de notre approche, mais a un coût très important en termes de temps de calcul.

#### a. Notation

On note  $O_{xyz}$  le système de coordonnées orthogonales utilisé. Nous considérerons pour détailler le modèle étape par étape le cas d'un défaut inclus dans une couche d'un empilement multicouche homogène et isotrope. Ce défaut est caractérisé par sa permittivité diélectrique relative  $\varepsilon$  et sa perméabilité magnétique relative  $\mu$ . La réluctance soit l'inverse de la perméabilité est notée  $\nu$ . Le système est divisé en quatre domaines distincts (voir figure 3-1) :

- Le superstrat ( $z > z_0$ ) : défini par sa permittivité diélectrique relative  $\varepsilon^+$  et sa perméabilité magnétique relative  $\mu^+$  ( $=1/\nu^+$ ), le vecteur d'onde est  $\mathbf{k}^+ : = \mathbf{k}_0 \sqrt{\varepsilon^+ \mu^+}$ , où  $\mathbf{k}_0 : = 2\pi/\lambda$ . Les propriétés physiques sont la densité  $\rho^+$ , la capacité calorifique  $C_p^+$ , la

conductivité thermique  $\kappa^+$ . Pour simplifier nous supposons ces paramètres physiques indépendants de la température.

- L'empilement ( $z_0 > z > z_N$ ) : consiste en N couches homogènes et isotropes dont les permittivités diélectriques et perméabilités magnétiques relatives dans la couche indexée n sont notés  $\varepsilon^n$  et  $\mu^n (=1/\nu^n)$  ( $n = 1, 2, \dots N$ ), l'épaisseur est noté  $e_n$ , le vecteur d'onde est  $\mathbf{k}^n : = \mathbf{k}_0 \sqrt{\varepsilon^n \mu^n}$ . Les propriétés physiques sont la densité  $\rho^n$ , la capacité calorifique  $C_p^n$ , la conductivité thermique  $\kappa^n$ .

- Le défaut : se trouve dans la couche indexée s ( $\varepsilon^s, \mu^s$ ). Le modèle nous permet d'introduire un défaut avec une géométrie arbitraire. La permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique relatives peuvent être anisotropes dans cette région donc elles sont décrites par deux champs de tenseurs  $\varepsilon^{s'}(x,y,z)$ ,  $\mu^{s'}(x,y,z)$ . Les propriétés physiques sont la densité  $\rho^{s'}$ , la capacité calorifique  $C_p^{s'}$ , la conductivité thermique  $\kappa^{s'}$ .

- Le substrat ( $z < z_N$ ) : défini par sa permittivité diélectrique relative  $\varepsilon^-$  et sa perméabilité magnétique relative  $\mu^- (=1/\nu^-)$ , le vecteur d'onde est  $\mathbf{k}^- : = \mathbf{k}_0 \sqrt{\varepsilon^- \mu^-}$ . Les propriétés physiques sont la densité  $\rho^-$ , la capacité calorifique  $C_p^-$ , la conductivité thermique  $\kappa^-$ .

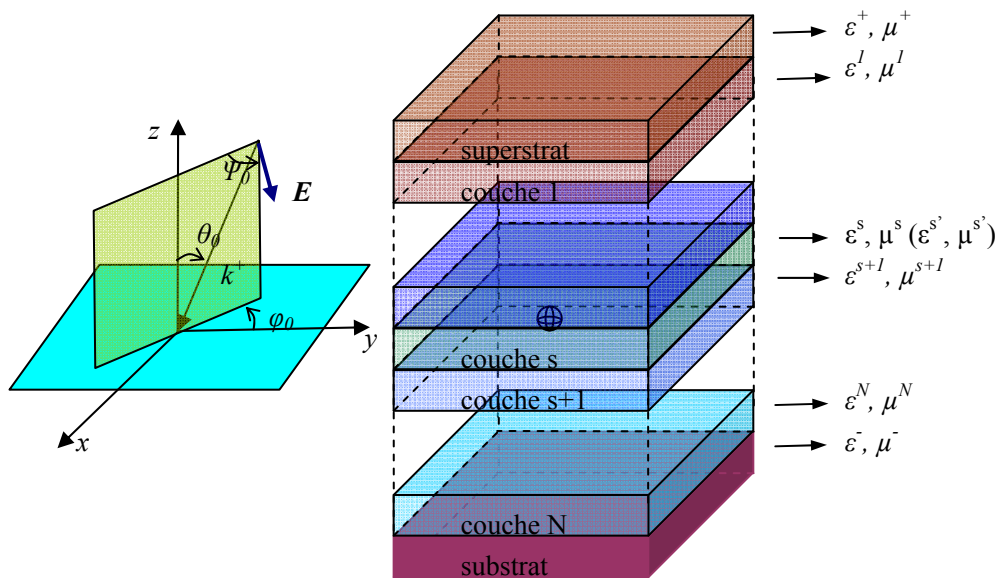


Figure 3-1 Schéma et notations de la structure étudiée

## b. Problème électromagnétique

Nous traitons uniquement les champs en régime harmonique, par conséquent, les

champs électriques et magnétiques sont représentés par le champ vectoriel complexe  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$ , avec une dépendance en fonction du temps de la forme  $\exp(-i\omega t)$ . Le champ incident sur cette structure est noté :

$$\mathbf{E}^{inc} = A_0^e \exp(i\mathbf{k}^+ \cdot \mathbf{r}) \quad (3-1)$$

avec

$$\mathbf{k}^+ = \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \beta_0 \\ \gamma_0 \end{bmatrix} = \mathbf{k}^+ \begin{bmatrix} \sin \theta_0 \sin \varphi_0 \\ -\sin \theta_0 \cos \varphi_0 \\ -\cos \theta_0 \end{bmatrix} \quad (3-2)$$

et

$$\mathbf{A}_0^e = \begin{bmatrix} \mathbf{E}_x^\theta \\ \mathbf{E}_y^\theta \\ \mathbf{E}_z^\theta \end{bmatrix} = \mathbf{A}^e \begin{bmatrix} \cos \psi_0 \cos \theta_0 \sin \varphi_0 + \sin \psi_0 \cos \varphi_0 \\ -\cos \psi_0 \cos \theta_0 \cos \varphi_0 + \sin \psi_0 \sin \varphi_0 \\ \cos \psi_0 \sin \theta_0 \end{bmatrix} \quad (3-3)$$

où  $\varphi_0 \in [0, 2\pi]$ ,  $\theta_0 \in [0, \pi/2]$  et  $\psi_0 \in [0, \pi]$ . Le problème de diffraction à résoudre ici revient à trouver les solutions des équations de Maxwell en régime harmonique c'est à dire l'unique couple  $(\mathbf{E}, \mathbf{H})$  solution de :

$$\begin{cases} \mathbf{rot} \mathbf{E} = i\omega \mu_0 \mu \mathbf{H} \\ \mathbf{rot} \mathbf{H} = -i\omega \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \end{cases} \quad (3-4)$$

tel que le champ diffracté satisfait une Condition d'Onde Sortante (COS).

Le champ  $\mathbf{E}$  à résoudre est choisi arbitrairement puisque le champ  $\mathbf{H}$  peut être déduit de l'Eq. (3-4). Nous visons à la recherche de la solution unique du champ  $\mathbf{E}$  de l'équation de Helmholtz déduite des équations (3-4):

$$\mathcal{M}_{\varepsilon, \nu}(\mathbf{E}) := -\mathbf{rot}(\nu \cdot \mathbf{rot} \mathbf{E}) + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0 \quad (3-5)$$

tel que le champ diffracté satisfait une COS.

Avec la définition des notations de la figure (3-1), nous pouvons écrire le champ scalaire de  $\varepsilon$  et  $\mu$  par morceau :

$$\zeta(x, y, z) := \begin{cases} \zeta^+ & \text{pour } z > z_0 \\ \zeta^n & \text{pour } z_{n-1} > z > z_n \text{ avec } 1 \leq n < s \\ \zeta^{s'}(x, y, z) & \text{pour } z_{s-1} > z > z_s \\ \zeta^n & \text{pour } z_{n-1} > z > z_n \text{ avec } s \leq n < N \\ \zeta^- & \text{pour } z < z_N \end{cases} \quad (3-6)$$

où  $\zeta = \{\varepsilon, \nu\}$ ,  $z_0 = 0$ ,  $z_n = -\sum_{l=1}^n e_l$  pour  $1 \leq n \leq N$ .

D'ailleurs, nous introduisons un champ de  $\varepsilon_l$  et  $\mu_l$  avec le même empilement sans le défaut artificiel :

$$\zeta_1(x, y, z) := \begin{cases} \zeta^+ & \text{pour } z > 0 \\ \zeta^n & \text{pour } z_{n-1} > z > z_n \text{ avec } 1 \leq n \leq N \\ \zeta^- & \text{pour } z > z_N \end{cases} \quad (3-7)$$

où  $\zeta_l = \{\varepsilon_l, \nu_l\}$ . On note  $\mathbf{E}_0$  le champ incident  $\mathbf{E}^{inc}$  limité dans le superstrat

$$\mathbf{E}_0 := \begin{cases} \mathbf{E}^{inc} & \text{pour } z > z_0 \\ 0 & \text{pour } z \leq z_0 \end{cases} \quad (3-8)$$

Le problème de diffraction conduit à la recherche d'une solution unique de :

$$\mathcal{M}_{\varepsilon, \nu}(\mathbf{E}) := 0 \text{ tel que } \mathbf{E}^s := \mathbf{E} - \mathbf{E}_0 \text{ satisfait une COS} \quad (3-9)$$

On donne d'abord la contribution du champ diffracté lié uniquement à l'empilement :

$$\mathcal{M}_{\varepsilon_1, \nu_1}(\mathbf{E}_1) := 0 \text{ tel que } \mathbf{E}_1^s := \mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_0 \text{ satisfait une COS} \quad (3-10)$$

Le champ  $\mathbf{E}_1$  associé au cas du simple empilement multicouche est considéré comme connu car il peut être calculé indépendamment (voir par exemple dans la référence [61]) sous une forme analytique. On introduit pour l'instant un champ inconnu  $\mathbf{E}_2^s$  représentant simplement la différence entre deux champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{E}_1$  qui peut être calculée grâce à l'utilisation de la méthode aux éléments finis :

$$\mathbf{E}_2^s := \mathbf{E} - \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}^s - \mathbf{E}_1^s \quad (3-11)$$

La présence de l'exposant s n'est bien entendu pas fortuite : en tant que différence de deux champs diffractés, la C.O.S. de  $\mathbf{E}_2^s$  est assurée. Compte tenu de la définition



de l'opérateur  $\mathcal{M}_{\varepsilon,\nu}$  l'Eq. (3-9) peut s'écrire sous une nouvelle forme :

$$\mathcal{M}_{\varepsilon,\nu}(\mathbf{E}_2^s) = -\mathcal{M}_{\varepsilon,\nu}(\mathbf{E}_I) \quad (3-12)$$

On arrive ainsi à un problème radiatif avec une source  $S_1$  déduite de la partie droite de l'Eq. (3-12) :

$$S_1 := \mathcal{M}_{\varepsilon,\nu}(\mathbf{E}_I) - \underbrace{\mathcal{M}_{\varepsilon_1,\nu_1}(\mathbf{E}_I)}_{=0} = \mathcal{M}_{\varepsilon-\varepsilon_1,\nu-\nu_1}(\mathbf{E}_I) \quad (3-13)$$

### c. Formulation faible et troncature des domaines

Une formulation faible est utilisée dans la méthode FEM pour la résolution du problème. Elle est obtenue en multipliant l'Eq. (3-9) par le complexe conjugué d'une fonction de poids  $\overline{\mathbf{E}'}$  et en intégrant par partie :

$$\mathcal{R}_{\varepsilon,\nu}^c(\mathbf{E}, \mathbf{E}') = \int_{\Omega} -\nu \mathbf{rot} \mathbf{E} \cdot \mathbf{rot} \overline{\mathbf{E}'} + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} \cdot \overline{\mathbf{E}'} d\Omega - \int_{\partial\Omega} (\mathbf{n} \times (\nu \mathbf{rot} \mathbf{E})) \cdot \overline{\mathbf{E}'} dS \quad (3-14)$$

Soit  $\mathbf{E}' \in L^2(\mathbf{rot})$  quelconque sur  $\Omega$ , la normale  $\mathbf{n}$  présente des directions opposées sur  $\Omega$ . La solution  $\mathbf{E}_2^s$  de la formulation faible peut être définie comme l'élément de l'espace  $L^2(\mathbf{rot})$  tel que :

$$\forall \mathbf{E}' \in L^2(\mathbf{rot}, d_x, d_y, \mathbf{k}), \quad \mathcal{R}_{\varepsilon,\nu}(\mathbf{E}_2^s, \mathbf{E}') = -\mathcal{R}_{\varepsilon-\varepsilon_1,\nu-\nu_1}(\mathbf{E}_I, \mathbf{E}') \quad (3-15)$$

Le terme de bord introduit par l'intégration par partie est nul avec la condition de Dirichlet, Neumann ou des conditions dites de quasi-périodicité (conditions de Bloch-Floquet). Dès que le champ diffracté  $\mathbf{E}_2^s$  est obtenu, le champ total  $\mathbf{E}$  peut être déduit directement par l'Eq. (3-11).

Dans la structure étudiée ici, la méthode de couches parfaitement adaptées est employée à la périphérie afin d'éliminer la réflexion sur les bords. Le champ diffracté décroît de manière exponentielle à l'intérieur des PMLs. La condition de Neumann  $(\varepsilon \nabla \mathbf{E}) \cdot \mathbf{n} = 0$  est imposée en extrémité de PML de manière à connaître la valeur du champ sur ces frontières. La figure 3-2 montre la mise en place des PMLs utilisées pour tronquer rigoureusement le domaine non borné. Des PMLs rectangulaires sont définies car le problème est résolu dans un système de coordonnées orthogonales.



négligeable par rapport à la dimension du faisceau laser incident. Par contre, la forme de l'impulsion temporelle doit être prise en compte. Par exemple une impulsion laser avec un profil temporel gaussien  $I(t)$  en  $W/m^2$ , est caractérisée par sa fluence  $F$  en  $J/cm^2$ , et sa durée temporelle à mi-hauteur  $t_l - t_0$  en seconde. Le calcul est effectué couvrant le domaine temporel de  $t_{min}$  à  $t_{max}$ . La fluence  $F$  de l'impulsion est définie comme l'intégrale temporelle de l'intensité incidente  $I(t)$  :

$$F = \int_0^{+\infty} I(t)dt = I_{max} \int_0^{+\infty} \exp\left[-\frac{(t-\tau)^2}{2\delta^2}\right]dt \approx I_{max} \int_{t_{min}}^{t_{max}} \exp\left[-\frac{(t-\tau)^2}{2\delta^2}\right]dt \approx \sqrt{2\pi}\delta I_{max} \quad (3-18)$$

où  $\tau = (t_0 + t_l)/2$  et  $\delta = (t_l - t_0) / (2\sqrt{2\ln(2)})$ . Supposons que le problème électromagnétique soit résolu avec une amplitude de champ électrique correspondant à l'irradiation incidente maximale  $I_{max}$  sur la structure, cette amplitude est obtenue selon l'Eq.(3-18):

$$A_e^2 = 2 I_{max} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon^+ \varepsilon_0}} = \frac{F}{\delta} \sqrt{\frac{8 \times 10^{-7}}{\varepsilon^+ \varepsilon_0}} \quad (3-19)$$

Comme la perte  $Q^h$  dans un domaine harmonique est proportionnelle à l'intensité incidente  $I$ , la distribution de la perte spatiale et temporelle s'écrit :

$$Q'(x, y, z, t) = Q^h(x, y, z) \exp\left[-\frac{(t-\tau)^2}{2\delta^2}\right] \quad (3-20)$$

L'équation classique de transfert de chaleur qui détermine l'évolution de la température absolue  $T(x, y, z, t)$  en  $K$  est donnée :

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{\rho C_p} \{ \text{div}[-\kappa \text{grad} T] + Q' \} = 0 \quad (3-21)$$

où  $\rho$  est la densité en  $kg/m^3$ ,  $C_p$  est la capacité calorifique en  $J/(kg K)$ ,  $\kappa$  est la conductivité thermique en  $W/(m K)$ . Les valeurs de ces paramètres thermiques sont données d'après la définition précédente :

$$\zeta(x, y, z, T) := \begin{cases} \zeta^+ & \text{pour } z > z_0 \\ \zeta^n & \text{pour } z_{n-1} > z > z_n \text{ avec } 1 \leq n < s \\ \zeta^p(x, y, z) & \text{pour } z_{s-1} > z > z_s \\ \zeta^n & \text{pour } z_{n-1} > z > z_n \text{ avec } s \leq n < N \\ \zeta^- & \text{pour } z < z_N \end{cases} \quad (3-22)$$

avec  $\zeta = \{\rho, C_p, \kappa\}$ . La formulation faible de l'Eq.(3-21) est obtenue conformément à la

méthode de Galerkin, en multipliant l'Eq. (3-21) par une fonction de poids  $T'$  et en intégrant par parties :

$$\rho C_p \int_{\Omega} \frac{\partial T}{\partial t} T' d\Omega + \int_{\Omega} \kappa \mathbf{grad} T \cdot \mathbf{grad} T' d\Omega = - \int_{\Omega} Q' T' d\Omega \quad (3-23)$$

Notons qu'aucune contribution de la convection et du rayonnement thermique n'est prise en compte dans cette formulation.

### 3.1.3 Modélisation du problème radiatif en 2D

Lors de l'analyse sur une structure comme par exemple les propriétés physiques sont invariantes le long d'une dimension, une ligne enfouie dans un empilement, on se ramène à un problème en 2D résolu de manière identique. Les paramètres géométriques et physiques sont donnés dans la figure 3-3 avec un vecteur d'onde d'une onde plane incidente  $\mathbf{k}^+$  en faisant un angle  $\theta_0$  avec  $O_y$ . Dans ce cas-là le problème de diffraction peut être décomposé en deux cas fondamentaux : le cas Transverse Electrique (TE) où le champ électrique est polarisé linéairement selon l'axe des  $z$  ; le cas Transverse Magnétique (TM) où le champ électrique se trouve dans le plan  $O_{xy}$ . Le problème revient à rechercher un champ électrique ou un champ magnétique lorsque l'on résout l'Eq. (3-5) :

$$\mathcal{M}_{\xi, \chi} := -\mathbf{rot}(\xi \cdot \mathbf{rot} \mathbf{u}) + k_0^2 \chi \mathbf{u} = 0 \quad (3-24)$$

avec

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \mathbf{E}, \xi = \nu, \chi = \varepsilon & \text{dans le cas TE} \\ \mathbf{u} = \mathbf{H}, \xi = \varepsilon, \chi = \nu & \text{dans le cas TM} \end{cases} \quad (3-25)$$

Le processus du passage du problème diffractif à un problème radiatif est identique au cas présenté pour le modèle en 3D. Le terme de source est obtenu pour les deux cas :

$$S_1 := \mathcal{M}_{\xi, \chi}(\mathbf{u}_1) - \underbrace{\mathcal{M}_{\xi_1, \chi_1}(\mathbf{u}_1)}_{=0} = \mathcal{M}_{\xi - \xi_1, \chi - \chi_1}(\mathbf{u}_1) \quad (3-26)$$

Notons que lorsqu'une dimension est levée, l'installation des PMLs est plus simple et le calcul est beaucoup plus simple que pour le cas du modèle en 3D.

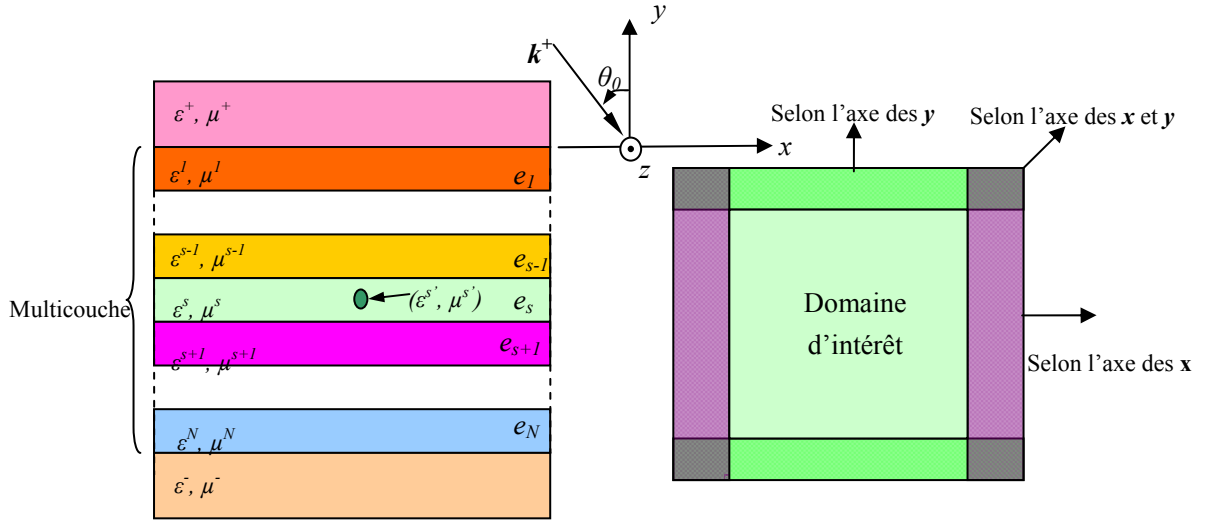


Figure 3-3 Définitions des propriétés physiques et installation des PMLs utilisées dans une structure en 2D.

La perte à l'intérieur de la source est donnée par l'intégration de la densité de pertes par effet Joule  $Q^h(x,y)$  sur l'étendue de la source :

$$\int_{\Omega} Q^h(x,y) dS = \int_{\Omega} 1/2 \omega \varepsilon_0 \Im(\varepsilon^{s'}) \mathbf{E} \cdot \overline{\mathbf{E}} dS \quad (3-27)$$

L'évolution de la température absolue est obtenue par résolution des Eq. (3-20) et (3-21).

## 3.2 Modélisation des comportements statistiques des phénomènes

### d'endommagement laser

#### 3.2.1 Contexte

Les mesures expérimentales d'endommagement laser sont effectuées suivant les différents protocoles décrits dans le chapitre 2 (*I-on-I*, *S-on-I* et *R-on-I*). Grâce à ces mesures, des courbes de probabilité sont obtenues dont l'interprétation peut être basée sur la présence de défauts absorbants initiateurs. De ces mesures il est intéressant d'extraire des informations telles que :

- La densité spatiale des centres précurseurs responsables des endommagements laser dans le matériau.
- La nature possible des défauts, leurs propriétés en termes d'absorption et de dimension.
- La température critique  $T_c$ : un paramètre lié la résistance laser du matériau.

C'est la température atteinte par un défaut à partir laquelle l'endommagement laser s'initie. La fluence à laquelle la température peut monter jusqu'à  $T_c$ , on l'appelle la fluence critique  $F_c$ . Notons que l'absorptivité du défaut dépend de sa taille, la fluence critique varie également en fonction de la taille.

- Le seuil d'endommagement laser  $F_{th}$  défini comme la plus grande fluence incidente pour laquelle la probabilité extrapolée est nulle.

Différents modèles ont été développés pour interpréter ces courbes de probabilité d'endommagement. Ils sont caractérisés par une loi de distribution des défauts en fonction de la fluence. Une loi de répartition gaussienne a été utilisée [54] ou plus récemment ont été proposées des lois de puissance [62, 63] et enfin des lois exponentielles par morceaux sur des gammes de fluence par Laurence et al [64]. Ces modèles sont généralement développés sans connaissance a priori sur les défauts impliqués mais établissent un lien avec les propriétés physiques, pouvant permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes d'endommagement.

Dans cette partie, nous présenterons le modèle physique permettant de prendre en compte les propriétés des défauts impliqués. Particulièrement, une étude sur l'influence de l'ensemble des paramètres et des propriétés de ces défauts sur les lois de probabilité d'endommagement sera effectuée.

### 3.2.2 Modèles statistiques

La probabilité d'endommagement qui correspond à la probabilité de présence de défauts sous le faisceau d'irradiation suit une loi de Poisson telle que :

$$P(F) = 1 - \exp[-N(F)] \quad (3-28)$$

où  $N(F)$  qui est le nombre de centres précurseurs pouvant conduire à un endommagement lorsque la fluence est égale à  $F$ .  $N(F)$ , est donné par [65] :

$$N(F) = \begin{cases} \int_0^F g(F_c) S_{F_c}(F) dF_c, & \text{endommagement en surface} \\ \int_0^F g(F_c) V_{F_c}(F) dF_c, & \text{endommagement dans le volume} \end{cases} \quad (3-29)$$

$g(F_c)$  est la fonction de répartition qui donne la densité de défauts ayant une fluence critique entre  $F_c$  et  $F_c + dF_c$ . L'endommagement peut avoir lieu dans le volume ou en surface d'un matériau optique, La figure 3-4 montre la différence entre ces deux cas.

Dans le cas où l'endommagement est initié par des défauts surfaciques,  $g(F_c)$  correspond à une densité surfacique et  $S_{F_c}(F)$  est l'aire sous le spot d'irradiation où la densité d'énergie est supérieure à la fluence critique  $F_c$  des précurseurs.  $S_{F_c}(F)$  est définie sous la forme suivante :

$$S_{Fc}(F) = \frac{\pi w_0^2}{2} \ln\left(\frac{F}{Fc}\right) \quad (3-30)$$

où  $w_0$  la taille du waist du faisceau laser focalisé.

Dans le cas où l'endommagement est initié par des défauts volumiques,  $g(Fc)$  devient une densité volumique et  $V_{Fc}(F)$  est le volume à l'intérieur de la caustique du faisceau d'irradiation dans lequel la fluence est supérieure à la fluence critique  $Fc$  des précurseurs.  $V_{Fc}(F)$  s'écrit [66]:

$$V_{Fc}(F) = \frac{4\pi w_0^2}{3} Z_R (U^3 + U - \arctan U) \quad (3-31)$$

avec  $U = \sqrt{\frac{F}{Fc} - 1}$ ,  $w_0$  la taille du waist du faisceau et  $Z_R$  est la longueur de Rayleigh du faisceau.

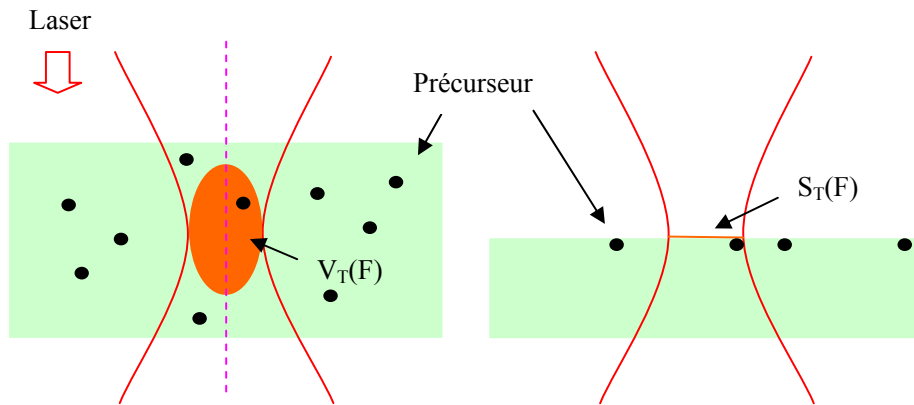


Figure 3-4 Schéma de principe de l'endommagement laser initié par des défauts dans le volume ou en surface d'un matériau optique irradié par un laser.

Lorsque le volume  $V_{Fc}(F)$  (ou l'aire  $S_{Fc}(F)$ ) est calculé, afin d'obtenir la probabilité il est nécessaire de connaître la loi de répartition des défauts  $g(Fc)$  pour l'intégration dans l'Eq. (3-29). Nous pouvons approcher cette loi par les deux modèles statistiques suivants.

### 3.2.2.1 Modèle statistique gaussien

Dans cette méthode on suppose que le seuil des défauts présents dans le matériau se situe autour d'une valeur de centrage (pic de la gaussienne) et qu'il existe une variation de seuil de ces défauts (liée à une répartition de taille par exemple) autour de la valeur de centrage. La largeur de la gaussienne reflète cette variation de seuil. La distribution suit donc une loi gaussienne dans ce cas qui s'écrit :

$$g(Fc) = \frac{2\rho}{\Delta Fc \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{Fc - Fc_0}{\Delta Fc / 2}\right)^2\right] \quad (3-32)$$

où  $Fc_0$  est la valeur moyenne de l'ensemble de la fluence critique et  $\Delta Fc$  est l'écart-type de l'ensemble de la fluence critique,  $\rho$  est la densité totale de défauts donnée par :

$$\rho = \int_0^\infty g(Fc) dFc \quad (3-33)$$

Nous avons reporté sur la figure 3-5 un exemple de répartition des défauts suivant cette loi.

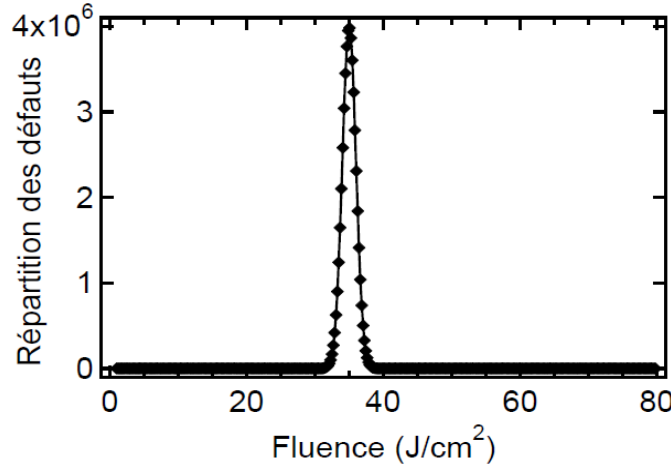


Figure 3-5 Répartition gaussienne des précurseurs avec une fluence critique moyen  $Fc_0$  de 35 J/cm² et un écart type de 1 J/cm².

### 3.2.2.2 Modèle statistique en loi de puissance

Dans le cadre de certaines études, des mesures directes de la densité de dommages  $D(F)$  ont pu être effectuées (en utilisant le mode de test Raster-scan) [67]. D'après ce résultat, la courbe de densité de dommages en fonction de la fluence change de forme au seuil de  $F_{th}$ . Les densités obtenues pour des fluences inférieures à  $F_{th}$  sont extrêmement faibles (indétectables avec les tailles de faisceau utilisées dans le cadre de nos travaux). A partir de la fluence  $F_{th}$  on voit une rapide croissance, qui peut être ajustée par une loi de puissance :

$$D(F) = \int_0^F g(Fc) dFc = \beta \cdot F^x \quad (3-34)$$

La distribution de défauts qui en découle est obtenue par une dérivation de l'Eq.(3-34) :



$$g(Fc) = \beta \cdot x \cdot Fc^{x-1} \quad (3-35)$$

Une telle loi de distribution a été utilisée dans nos travaux et portera l'appellation de loi puissance.

### 3.3 Couplage entre approche statistique et modèle thermique de l'endommagement laser

Les modèles statistiques nous permettent de déduire des courbes expérimentales le seuil d'endommagement laser, et la densité des centres précurseurs ayant initié ces endommagements. Les capacités de ces modèles sont limitées car elles n'intègrent pas les propriétés physiques des défauts. Nous allons donc détailler un modèle partant de la nature du défaut, de sa taille et des distributions de tailles, pour aboutir à des lois de distribution. Un schéma décrivant l'approche du couplage entre théorie statistique et mécanisme d'initiation de l'endommagement laser est donné dans la figure 3-7.

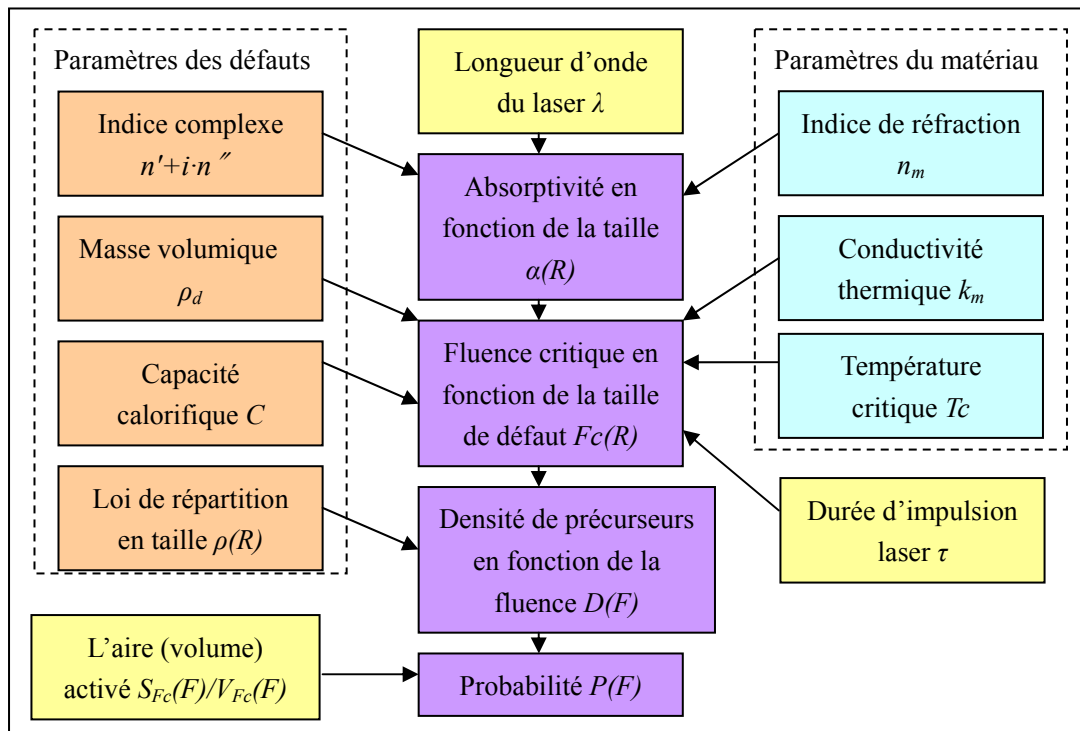


Figure 3-7 Descriptif du couplage entre théorie statistique et modèle thermique de l'endommagement laser

Le processus permettant d'obtenir la probabilité d'endommagement est résumé ici (nous détaillerons et discuterons par la suite) :

- L'absorptivité du défaut est calculée à partir de la théorie de Mie (pour des défauts sphériques) ou de la méthode FEM en général en connaissant l'indice

complexe du défaut, l'indice de réfraction du matériau hôte et la longueur d'onde du laser.

- La variation de la fluence critique en fonction de la taille du défaut est déduite des paramètres indiqués dans la figure 3-7 tels que la conductivité thermique, le seuil du matériau etc.
- La distribution de la densité de défauts en fonction de la fluence est calculée en donnant une distribution de défauts (détaillée en section 3.3.3). L'aire activée  $S_{Fc}(F)$  (ou le volume activé  $V_{Fc}(F)$ ) est évalué par l'Eq. (3-30) et (3-31)
- La probabilité est alors obtenue après le calcul du nombre de défauts  $N(F)$  par une intégration par l'Eq. (3-29).

De nombreux paramètres interviennent dans ce modèle. Tout d'abord, nous avons les paramètres liés au défaut, parties réelle et imaginaire de l'indice complexe, la distribution de la densité de défauts en fonction du rayon, également la masse volumique et la capacité calorifique. D'autre part, les paramètres liés à la couche, l'indice de réfraction, la conductivité thermique et la température critique. Malheureusement la plupart de ces paramètres sont inconnus ou mal connus, hormis l'indice de réfraction du matériau  $n_m$  qui est mesuré. Par conséquent, afin de réduire le nombre de paramètres nous faisons des hypothèses simplificatrices :

- D'abord sur les défauts, nous supposons qu'ils ont une conductivité thermique beaucoup plus grande que celle du matériau hôte et une loi de répartition des défauts qui est uniforme dans le volume ou en surface.
- Deuxièmement, seules les pertes de chaleur par conduction thermique sont prises en compte sachant que la chaleur peut être transférée par rayonnement. Tous les paramètres sont indépendants de la température.

### 3.3.1 L'absorption d'une particule

La puissance absorbée par une particule est :

$$Q = \sigma I \quad (3-36)$$

Où  $\sigma$  est la section efficace d'absorption (en  $m^2$ ) et  $I$  est l'éclairement énergétique (en  $W/m^2$ ) reçu par la particule.

Pour une particule sphérique avec un rayon de  $R$ , l'absorptivité  $\alpha$  est donc obtenue par :

$$\alpha = \frac{\sigma}{\pi R^2} \quad (3-37)$$

L'absorptivité et la section efficace d'absorption peuvent être calculées analytiquement par la théorie de Mie en connaissant l'indice complexe de la particule, l'indice de réfraction du matériau hôte et la longueur d'onde du laser. On peut voir dans la figure 3-8 une évolution d'absorptivité d'une particule sphérique de Nb insérée dans une matrice de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous une irradiation laser de 1064 nm. Une résonance est observée pour les tailles inférieures à 400 nm avec un maximum de 2.2. Cette résonance peut être trouvée dans les absorptivités d'autres métaux [68]. des résultats identiques sont obtenus par la méthode de calcul FEM dans les cas de particules sphériques [51].

Dans le cas de particules sphériques de taille très petite devant la longueur d'onde d'irradiation, on peut utiliser l'approximation suivante [69] :

$$\alpha = 12 \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \varepsilon_m^{3/2} \cdot R \cdot \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2 \cdot \varepsilon_m(\omega)]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (3-38)$$

où  $\varepsilon_m$  est la permittivité du matériau hôte,  $\varepsilon_d = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  est la permittivité de la particule. La comparaison au calcul rigoureux de ce calcul d'absorptivité pour des particules de taille petite devant la longueur d'onde est présentée dans la figure 3-8(b). On voit que pour les particules inférieures à 10nm, les absorptivités approximatives s'accordent bien avec celles calculées par la théorie de Mie. Pour un rayon supérieur à 20 nm, il faut utiliser la théorie de Mie exacte.

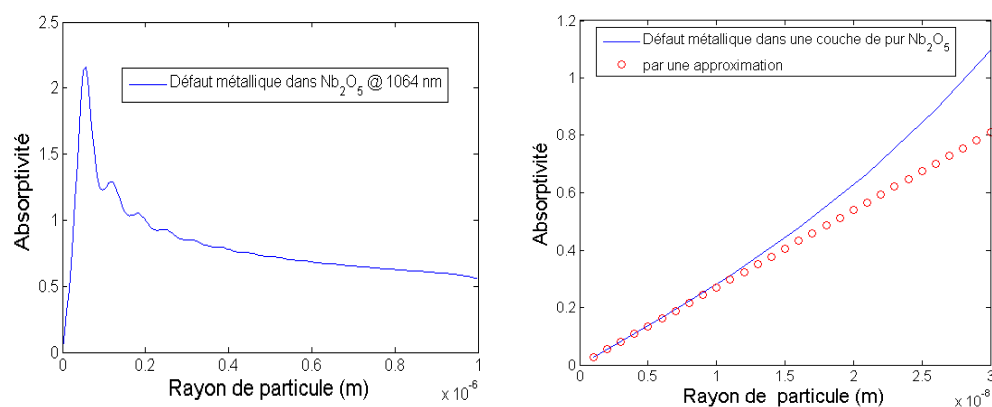


Figure 3-8 Absorptivité d'une particule de Nb insérée dans une matrice de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous une irradiation laser de 1064 nm : (a) absorptivité calculée par la théorie de Mie, (b) comparaison des absorptivités avec une approximation pour des particules de taille petite devant la longueur d'onde.

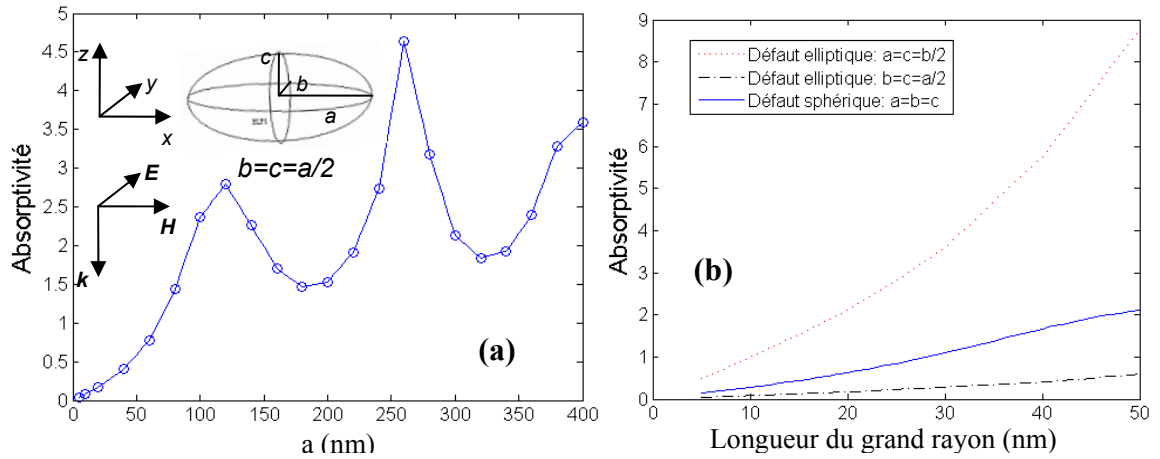


Figure 3-9 Absorptivité d’une particule elliptique de Nb insérée dans une matrice de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sous une irradiation laser de 1064 nm : (a) absorptivité en fonction de la longueur du grand rayon  $a$  avec “ $b=c=a/2$ ” ; (b) comparaison de l’absorptivité de particules elliptiques de différentes géométries et orientations avec celle de particule sphérique.

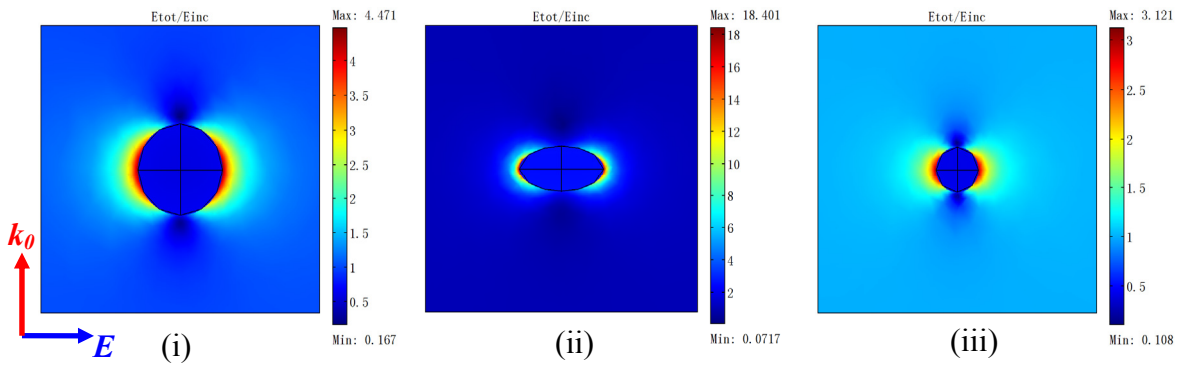


Figure 3-10 Distributions des champs au voisinage des particules sphériques et elliptiques dans le plan de la polarisation : (i)  $a=b=c=18$  nm ; (ii)  $a=c=b/2=9$  nm ; (iii)  $b=c=a/2=9$  nm.

Dans le cas d’une particule non-sphérique, l’absorptivité d’une particule est calculée par la méthode FEM. Nous présenterons dans la figure 3-9 un exemple d’une particule elliptique de Nb insérée dans une matrice de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sous une irradiation laser de 1064 nm. Les directions d’irradiation et du champ électrique sont aussi montrées dans la figure. Nous voyons un profil totalement différent avec plusieurs maxima. Une comparaison de l’absorptivité de particules elliptiques de différentes géométries et orientations avec celle d’une particule sphérique est réalisée sur la figure 3-9(b) pour les petites tailles qui nous intéressent en priorité. On observe une forte dépendance de l’absorptivité avec l’orientation de l’ellipsoïde. Un ellipsoïde dont le grand axe est parallèle au champ électrique (cas  $a=c=b/2$ ) mène à une absorptivité bien plus grande que celle de la sphère ( $a=b=c$ ) (elle est de 1.9 pour une

ellipse avec  $a=18$  nm et  $b=c=9$  nm et de 0.5 pour la sphère de rayon 18 nm alors que le volume de la particule est plus faible). Le cas où le grand axe de l'ellipsoïde est parallèle au champ magnétique ( $b=c=a/2$ ) conduit à une réduction de l'absorptivité, liée à la diminution du volume de la particule. Les distributions du champ électromagnétique correspondantes sont représentées à la figure 3-10 et montrent l'existence de surintensifications du champ au voisinage de la particule. L'augmentation d'absorptivité est en général associée à ces résonances du champ au voisinage de la particule métallique.

### 3.3.2 Fluence critique

Nous supposons que l'endommagement est initié par une particule (défaut) en absorbant de l'énergie laser. Des études théoriques et expérimentales menées sur des nanoabsorbeurs artificiels [70] ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'initiation de l'endommagement sur des nano-absorbeurs. Le processus d'endommagement implique plusieurs étapes : absorption de l'énergie par un défaut nanométrique telle que nous l'avons décrite, échauffement du défaut, transfert d'énergie à la matrice environnante, pouvant conduire à une augmentation de l'absorption de la matrice durant l'impulsion laser par la création de défauts, et/ou à un effondrement du gap, la génération d'un plasma absorbant, ceci conduisant irrémédiablement à un endommagement macroscopique si suffisamment d'énergie est fournie. Il existe donc un mécanisme de délocalisation de l'absorption : à partir d'un germe qui peut être nanométrique, il est possible de créer une zone fortement absorbante lors du tir laser susceptible de créer un dommage macroscopique. Nous ne cherchons pas à modéliser ce processus complexe, mais nous supposons que lorsque la température du matériau environnant le précurseur atteint une valeur critique  $T_c$ , l'emballement thermique décrit ci-dessus se produit. Afin de déterminer la fluence critique à laquelle la température peut monter jusqu'à  $T_c$ , il nous faut résoudre l'équation de la chaleur.

La résolution de la température dans une particule de forme quelconque par la méthode FEM est déjà décrite dans la section 3.1.2.d. Rappelons que nous supposons une conductivité thermique du défaut plus grande que celle du matériau hôte ce qui permet de considérer la température à l'intérieur du défaut comme uniforme, ceci mène à l'équation de la chaleur sous une forme :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_0 \Delta T \quad (3-39)$$

avec une condition de bord à  $r=R$  :

$$\alpha I(t) = -4k_m \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{4}{3} \rho C R \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3-40)$$

où  $D_0$  est la diffusivité thermique,  $\alpha$  l'absorptivité de la particule,  $k_m$  la conductivité thermique du matériau hôte,  $\rho$  et  $C$  sont la masse volumique et la capacité calorifique

de la particule. La résolution des Eq. (3-39) et (3-40) donne une expression simple pour la température maximale de la particule chauffée par une impulsion rectangulaire avec une durée d'impulsion  $\tau$  [68] :

$$T = T_0[1 - \exp(-\frac{4D\tau}{R^2})] \quad (3-41)$$

où  $T_0 = \frac{\alpha FR}{4k_m \tau}$  et  $D = \frac{3k_m}{4\rho C}$ .

Pour atteindre une température critique  $T_c$ , la fluence critique  $F_c$  est déduite de l'Eq.(3-41) :

$$F_c(R) = T_c \frac{4k_m \tau}{\alpha R[1 - \exp(-\frac{4D\tau}{R^2})]} \quad (3-42)$$

Nous pouvons observer clairement que la fluence critique est proportionnelle à la température critique, et de plus, la fluence critique est inversement proportionnelle à l'absorptivité, comme illustré par l'évolution de la fluence critique en fonction de la taille de la particule dans la figure 3-11. Dans cette figure, un minimum de la fluence critique est observé pour une taille d'environ 60 nm. Cette taille correspond aux défauts les plus dangereux. Elle dépend notamment de l'indice complexe de la particule, de l'indice de réfraction du matériau hôte et de la durée d'impulsion. Notons que ces tailles de particules sont relativement grandes et que ce type de défauts n'est pas forcément présent dans le matériau (des défauts de 100nm devraient pouvoir être détectés). Compte tenu des valeurs des seuils mesurées dans nos études, c'est surtout la partie gauche de la courbe de fluence critique qui interviendra, c'est à dire la partie où la fluence critique décroît lors de la croissance de taille de la particule. Nous reviendrons là dessus dans le chapitre 5.

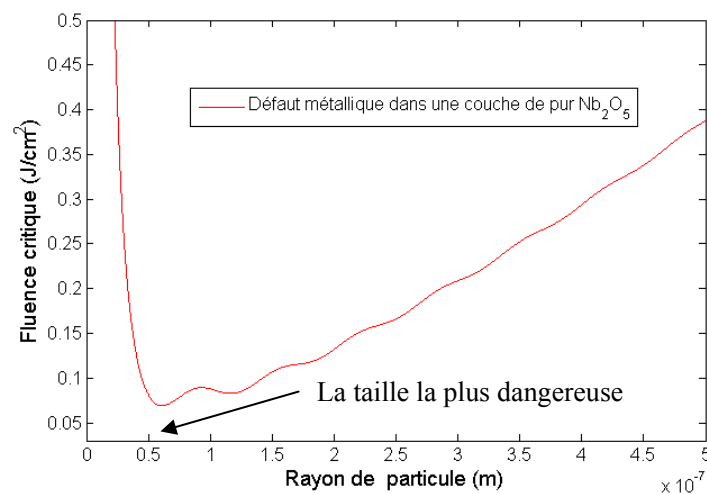


Figure 3-11 Fluence critique en fonction de la taille d'une particule sphérique dans une matrice de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous une irradiation laser de 1064 nm, 12ns.

### 3.3.3 Distribution de la densité des précurseurs en fonction de la fluence

Notons dans la figure 3-7 que le modèle requiert une loi pour la répartition des défauts en fonction de la taille, qui est pour l'instant inconnue. Cependant, une distribution typique de taille de clusters suit une loi de puissance :

$$\rho(R) = \frac{A}{R^z} \quad (3-43)$$

où  $z$  est un exposant sur la taille,  $A$  est une constante. Ces deux paramètres serviront de paramètres d'ajustement lors de l'étude de la courbe de probabilité.

Voyons dans la figure 3-12 une illustration de la détermination de la fonction de répartition  $g(Fc)$ . Comme nous avons mentionné que  $g(Fc)$  concerne des défauts dont les fluences critiques sont entre  $Fc$  et  $Fc+dFc$ , par conséquent :

- D'abord nous cherchons la taille de particule  $R_0$  ainsi qu'une variation  $dR$  dans la courbe de  $Fc(R)$  qui correspond à la fluence critique  $Fc(R_0)$  et sa variation  $dFc$ , comme montré dans la figure 3-12-a.
- Pour compter le nombre de défauts dont les tailles sont entre  $R_0$  et  $R_0 + dR$ , nous effectuons une intégration sur la courbe de répartition de taille des particules (voir figure 3-12-b).
- En appliquant la même méthode de calcul du nombre de défauts à chaque fluence, nous obtenons la fonction de répartition  $g(Fc)$  (voir figure 3-12-c).
- La densité de défauts à une fluence  $F$  concerne tous les défauts dont les fluences critiques sont inférieures à  $F$ , du coup elle est obtenue par une intégration de la courbe  $g(Fc)$  depuis 0 jusqu'à la fluence donnée  $F$  (voir figure 3-12-d).

Comme on peut voir dans la figure 3-12(a), la valeur maximale  $R_{max}$  de la taille de défaut, définit la fluence critique minimale  $Fc(R_{max})$ , qui est donc le seuil du matériau hôte  $F_{th}$ . Avec la limitation de  $R_{max}$ , les valeurs de  $g(Fc)$  et de  $D(F)$  sont nulles pour les fluences inférieures à  $F_{th}$ . Du coup la densité de précurseurs à la fluence  $Fc(R_0)$  est donnée par une expression suivante :

$$D(F) = D(Fc(R_0)) = \int_0^{Fc(R_0)} g(Fc) dFc = \int_{F_{th}}^{Fc(R_0)} g(Fc) dFc = \int_{R_0}^{R_{max}} \rho(R) dR \quad (3-44)$$

L'influence de ces différents paramètres sur la probabilité d'endommagement sera discutée dans la suite.

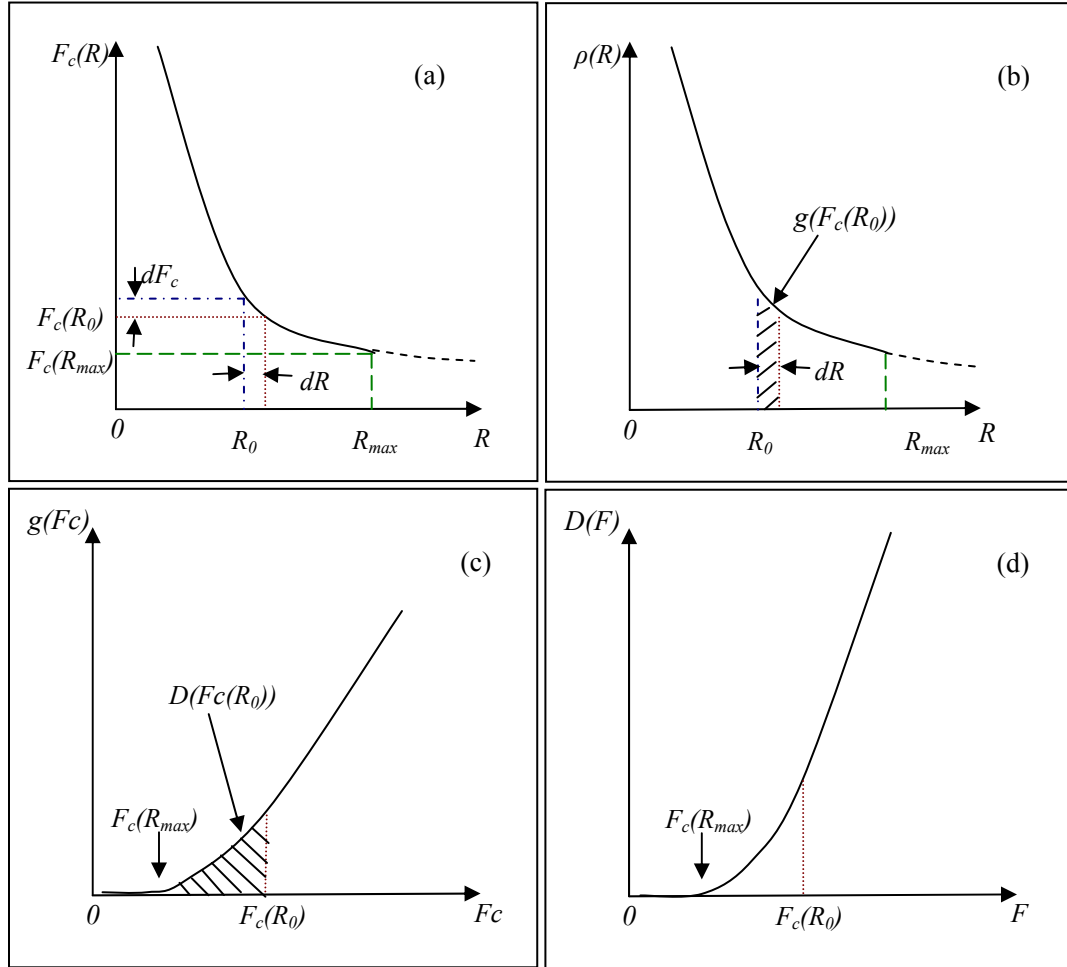


Figure 3-12 Schéma de la détermination de la fonction de répartition  $g(F_c)$ . (a) recherche des tailles de particule correspondant à la fluence donnée ; (b) calcul du nombre de défauts correspondant ; (c) fonction de répartition  $g(F_c)$  et calcul de la densité de défauts à la fluence donnée ; (d) courbe de densité de défauts en fonction de la fluence.

### 3.3.4 Influence des paramètres du modèle thermique sur les courbes de probabilité d'endommagement théoriques

Le couplage du modèle thermique au modèle statistique permet de calculer la probabilité d'endommagement en fonction des propriétés des défauts et du matériau hôte. Nous sommes en fait intéressés par le problème inverse : l'ajustement de la courbe de probabilité devrait nous permettre d'évaluer les caractéristiques des défauts. Une discussion sur les influences des paramètres nous amène à une meilleure compréhension du modèle.

Par exemple un petit exposant  $z$  dans la distribution de défaut traduit le fait que la différence entre la densité des plus petits précurseurs et celle des plus grands est faible. La probabilité d'endommagement sera plus haute à cause d'une rapide croissance de  $g(F_c)$  aux petites fluences.



L'effet de la taille du spot d'irradiation s'interprète par l'influence de la zone activée  $S_{Fc}(F)$  où  $V_{Fc}(F)$  : l'irradiation par une grande taille du spot mène à une plus forte probabilité de rencontre des initiateurs.

Les discussions suivantes portent sur les défauts sphériques.

### 3.3.4.1 Influence de l'indice complexe du défaut et du matériau hôte

L'indice complexe du défaut  $n'+i\cdot n''$  et l'indice de réfraction du matériau hôte  $n_m$  rentrent en compte dans le calcul de l'absorptivité.

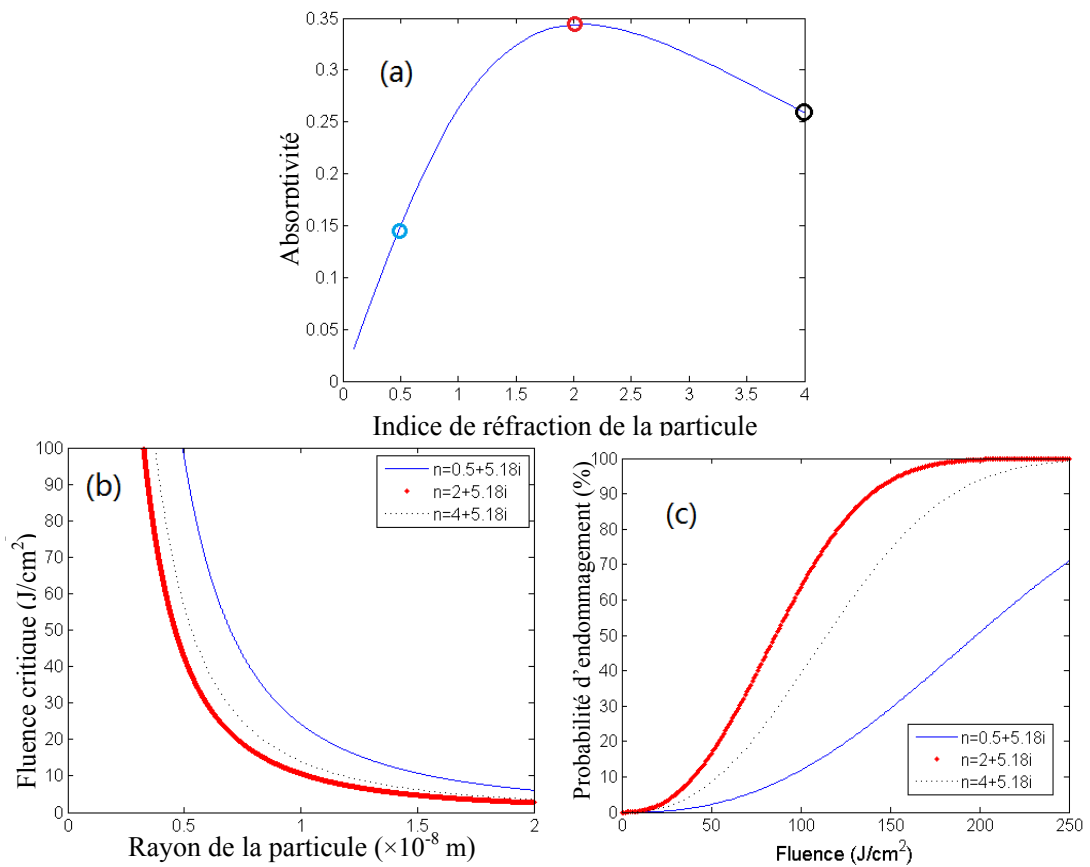


Figure 3-13 Schéma de l'influence de la partie réelle de l'indice complexe  $n'$  du défaut : (a) évolution de l'absorptivité en fonction du  $n'$  ; (b) fluences critiques calculées avec différents  $n'$  choisis; (c) courbes de probabilité déduites avec la même distribution de défaut  $\rho(R)$ .

La figure 3-13(a) nous montre l'évolution de l'absorptivité en fonction du  $n'$ . Les valeurs sont calculées à 1064 nm avec  $n''=5.18$ ,  $n_m=2$  et une taille  $R=19$  nm. Un maximum est observé à une valeur de  $n'$  environ 2, à partir de laquelle une croissance ou décroissance de  $n'$  conduit à une absorptivité plus petite. Les courbes de fluence critique sont tracées avec différents  $n'$  choisis dans la figure 3-13(a) (marqués par un point). Puisque un rapport inverse lie la fluence critique et l'absorptivité dans l'Eq.

(3-42), plus l'absorptivité est grande, plus la fluence critique sera faible, par conséquent, la courbe de fluence avec  $n'=2$  est en dessous des autres courbes, la courbe avec  $n'=0.5$  est en dessus car correspondant à une petite absorptivité comme montré dans la figure 3-13(a). Les courbes de probabilité sont déduites à partir des trois courbes de fluences critiques avec la même distribution de défaut  $\rho(R)$ . Nous voyons qu'une absorption plus forte (cas de  $n'=2$ ) réduit la tenue au flux du matériau.

L'effet du coefficient d'extinction  $n''$  s'interprète de façon similaire. L'évolution d'absorptivité dans la figure 3-14(a) présente une résonance plus forte que celle dans la figure 3-13(a). Un maximum d'environ 1.2 se trouve pour un coefficient d'extinction  $n''=2.7$ . On choisit trois  $n''$  dans la figure 3-14(a) marqués par un point de manière à présenter leur influence sur la courbe de probabilité dans la figure 3-14(b). Les courbes varient de la même façon que pour  $n'$ .

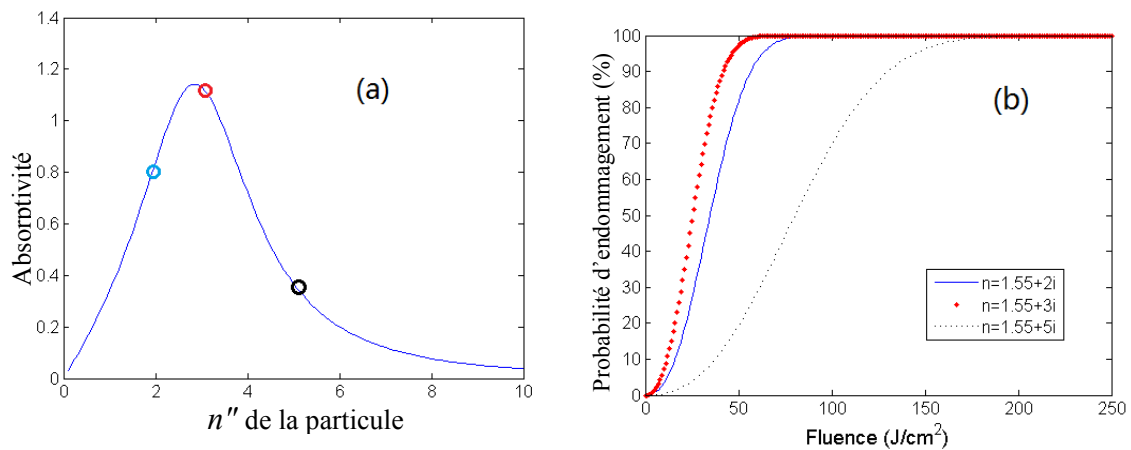


Figure 3-14 Influence du coefficient d'extinction  $n''$  du défaut : (a) évolution de l'absorptivité en fonction du  $n''$ ; (b) courbes de probabilité déduites avec différents  $n''$  choisis.

L'indice de réfraction du matériau  $n_m$  à une longueur d'onde donnée est mesurable, l'étude sur l'influence de  $n_m$  est significative lorsqu'on traitera les résultats de composés de type 'mixtures' qui sont obtenus par mélange de deux ou plusieurs matériaux purs. Ceci sera discuté dans la chapitre 5 de ce manuscrit. La figure 3-15 (a) nous donne l'évolution de l'absorptivité en fonction du coefficient d'extinction  $n''$  avec cinq  $n_m$  donnés variant de 1.48 à 2.23. Les absorptivités se superposent pour  $n''$  inférieur à 1.5, alors que pour les  $n''$  plus grands, nous observons une résonance de l'absorptivité dont les caractéristiques dépendent fortement de  $n''$  et de  $n_m$ . Dans la figure 3-15(b et c), avec une petite valeur de  $n''=0.5$ , nous constatons que les absorptivités sont similaires et une influence faible sur la courbe de probabilité. Par contre, pour  $n''=5$  (voir figure 3-15(d)), une croissance avec  $n_m$  est observée. De ce fait, un matériau de haut indice de réfraction donne un seuil plus petit (voir figure 3-15(e)).

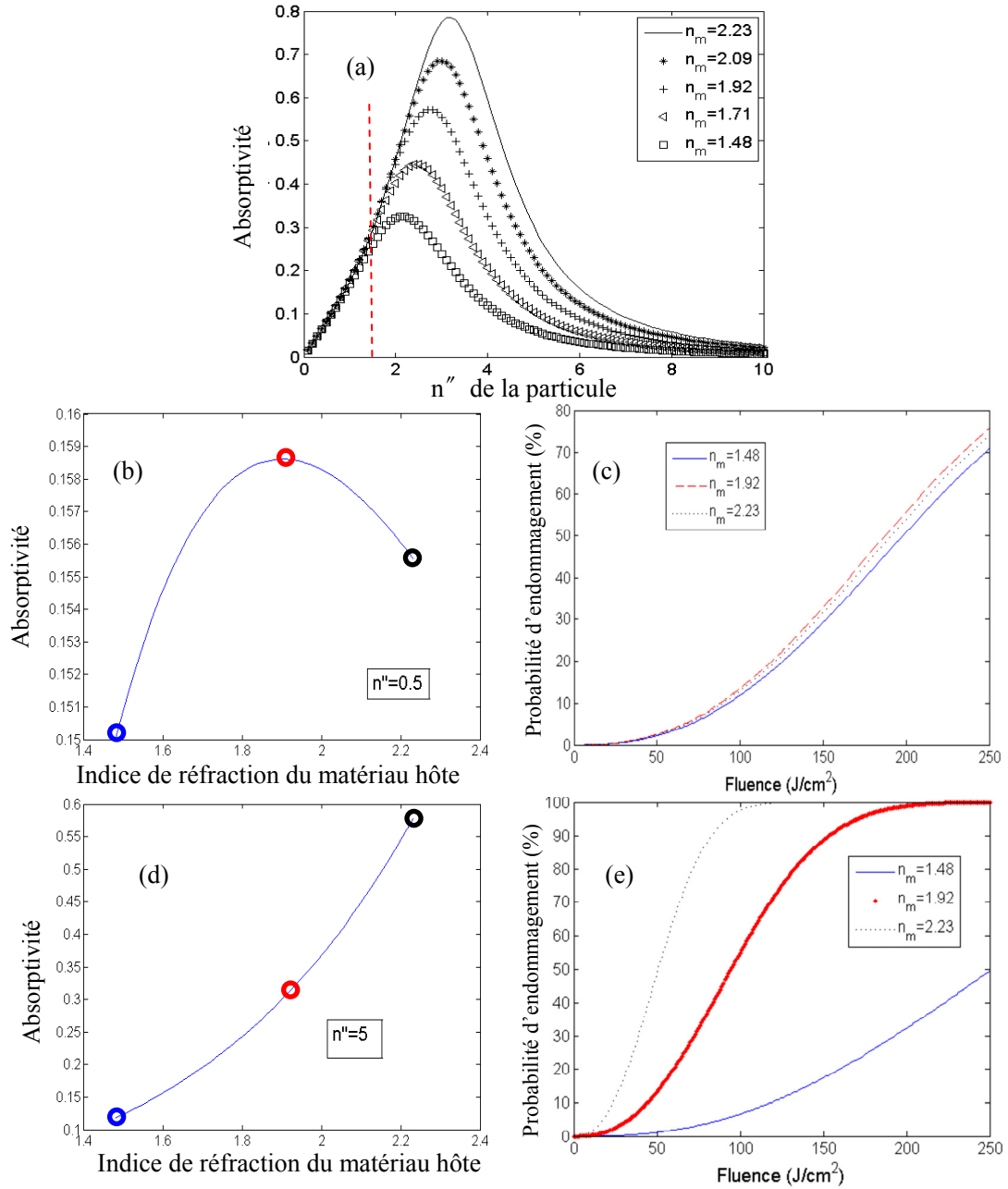


Figure 3-15 Influence de l'indice de réfraction du matériau hôte  $n_m$  : (a) évolution de l'absorptivité en fonction du coefficient d'extinction  $n''$  avec  $n_m$  variant de 1.48 à 2.23 ; (b) absorptivité en fonction de  $n_m$  avec  $n'' = 0.5$  ; (c) courbes de probabilité déduites avec différents  $n_m$  choisis et avec  $n'' = 0.5$  ; (d) absorptivité en fonction de  $n_m$  avec  $n'' = 5$  ; (e) courbes de probabilité avec différents  $n_m$  choisis et avec  $n'' = 5$ .

### 3.3.4.2 Influence des limites de la taille de défaut

Nous avons défini une loi de répartition des défauts se confinant dans des tailles en dessous de  $R_{max}$ .  $R_{max}$  est un paramètre lié au seuil d'endommagement, son influence est montrée dans la figure 3-16. Notons que des défauts avec des tailles plus petites ont des fluences critiques plus élevées, une irradiation puissante ne sollicite que des défauts avec des tailles en dessous de  $R_{max}$ . De ce fait, le seuil est dominé

directement par  $R_{max}$ . Comme on peut le voir dans la figure 3-16(a), des  $R_{max}$  de 10 nm, 7 nm et 4 nm donnent des seuils de plus en plus hauts, nous pouvons retrouver ces seuils dans les courbes de probabilité dans la figure 3-16(b).

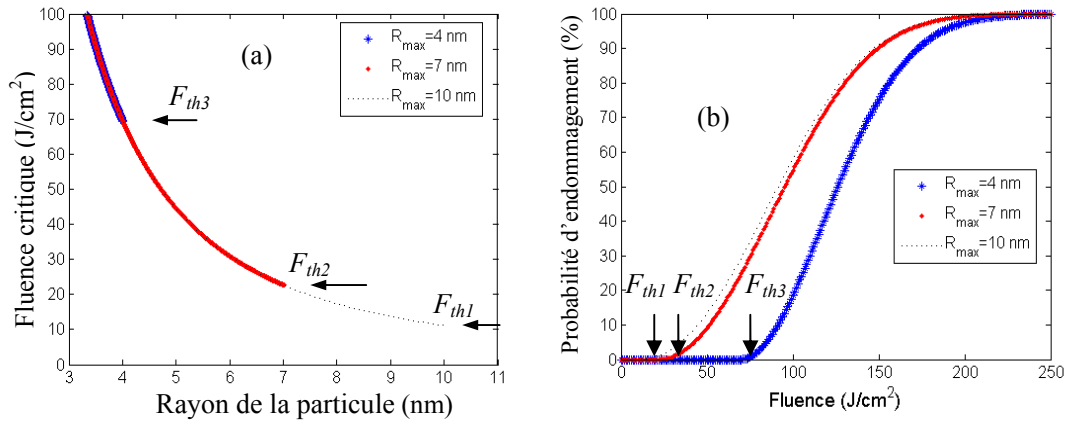


Figure 3-16 Influence de la taille maximale de défaut  $R_{max}$  : (a) fluences critiques calculées avec différents  $R_{max}$ ; (b) courbes de probabilité déduites avec différents  $R_{max}$ .

### 3.3.4.3 Influence de la conductivité thermique du matériau hôte

La conductivité thermique est un paramètre décrivant la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Néanmoins la conductivité thermique pour une couche mince dépend de la technique et des conditions de dépôt et de l'épaisseur de la couche [71-73]. Sa valeur est généralement plus basse que la valeur du matériau massif. L'influence de la conductivité thermique est présentée dans la figure 3-17. Plus la conductivité thermique est grande, plus la fluence critique est grande car une conduction de la chaleur importante rend difficile l'accumulation de chaleur dans le défaut. Ceci amène à une augmentation de la tenue au flux et ainsi du seuil (voir la figure 3-17(b)).

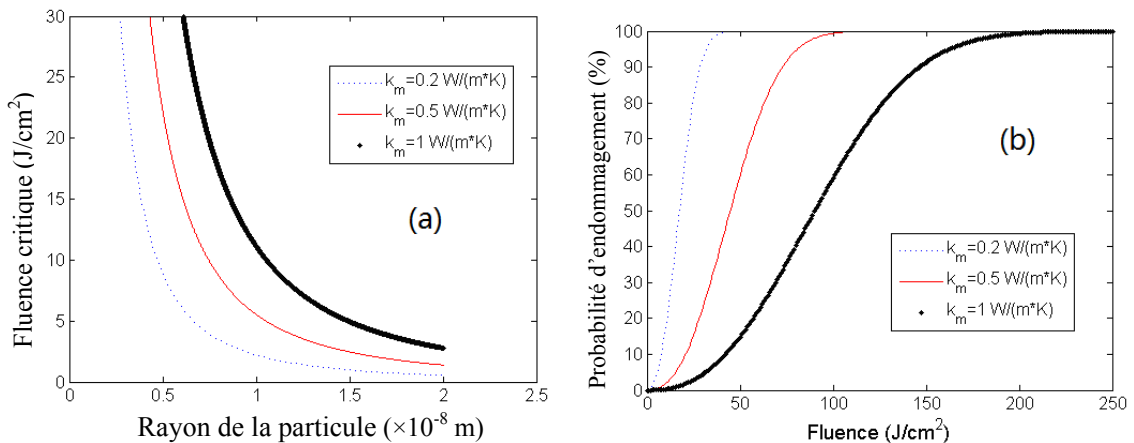


Figure 3-17 Schéma de l'influence de la conductivité thermique du matériau hôte  $k_m$  : (a) fluences critiques calculées avec différents  $k_m$  choisis ; (b) courbes de probabilité déduites avec différents  $k_m$  choisis.

### 3.3.4.4 Influence de la température critique

La température critique est un autre paramètre qui est lié au seuil d'endommagement. Par contre, ses valeurs sont une inconnue du problème. Une solution est de prendre la température de fusion du matériau (point où les propriétés sont fortement changées) mais les températures réellement observées lors d'un dommage, notamment la température du plasma, peuvent atteindre  $10^4$  K [74]. Son influence sur le comportement d'endommagement est illustrée dans la figure 3-18. Les courbes de fluence critique sont tracées avec  $T_c=2000$  K, 4000 K et 6000 K respectivement. Plus la température critique est grande, plus la courbe de fluence critique se décale vers les hautes fluences parce que la fluence critique est proportionnelle à la température critique d'après l'Eq. (3-42). Une haute température critique conduit à une courbe de probabilité avec une pente moins raide et un seuil plus élevé.

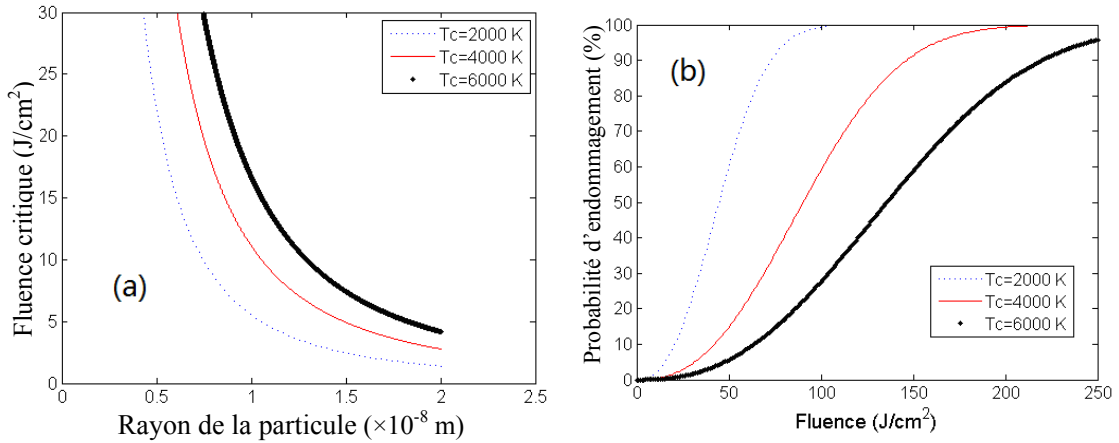


Figure 3-18 Schéma de l'influence de la température critique du matériau hôte  $T_c$  : (a) fluences critiques calculées avec différents  $T_c$  choisis ; (b) courbes de probabilité déduites avec différents  $T_c$  choisis.

### 3.3.4.5 Influence de la masse volumique et de la capacité calorifique

La densité massique et la capacité calorifique jouent un rôle lors du calcul de la fluence critique d'après l'Eq. (3-42). Les deux paramètres apparaissent ensemble sous une forme de multiplication. C'est donc ce produit qui est pris en compte pour étudier l'influence. Nous donnons une zone de densité entre  $10^3$  et  $10^4$  kg/m<sup>3</sup> qui couvre la plupart des densités des métaux et des oxydes, et puis nous donnons une variation de la capacité calorifique de 100 à 1000 J/(kg·K) qui couvre également plupart des valeurs des matériaux. On a donc obtenu une variation de " $\rho_d \cdot C$ " de  $10^5$  à  $10^7$  J/(m<sup>3</sup>·K). Les courbes de fluence critique et de probabilité sont tracées dans la figure 3-19. Toutes les courbes de fluence critique et de probabilité sont superposées sur la gamme de variation de " $\rho_d \cdot C$ ". Ceci provient du fait que dans nos conditions ( $k_m$  est donné à 1 W/(m·K),  $\tau=12$  ns,  $R$  est limité à 20 nm), l'expression " $\exp(-\frac{4D\tau}{R^2})$ " a une valeur négligeable.

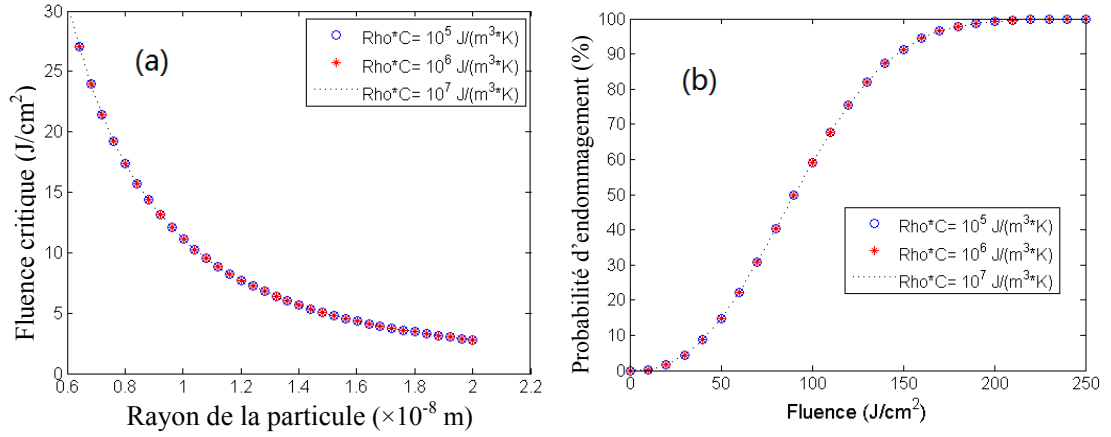


Figure 3-19 Schéma de l'influence de " $\rho_d \cdot C$ " : (a) fluences critiques calculées avec différents " $\rho_d \cdot C$ " choisis ; (b) courbes de probabilité déduites avec différents " $\rho_d \cdot C$ " choisis.

### 3.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une modélisation de l'interaction laser matériaux optiques en régime nanoseconde basée sur la méthode FEM où la répartition du champ électromagnétique est calculée en premier lieu. La résolution des équations de Maxwell dans le domaine infini est réalisée par un traitement rigoureux de la source d'onde plane grâce à une équivalence du problème de diffusion avec un problème de rayonnement dont la source est localisée à l'intérieur du domaine d'étude. Le calcul du champ de température est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur dont les sources dépendent de la distribution des pertes par effet Joule. Les modélisations en 2D et 3D ont été présentées. Ce modèle électromagnétique et thermique sera appliqué au chapitre 4 sur une couche métallique et pour des composants d'optique diffractive.

Les différents modèles dédiés à l'analyse des courbes de probabilité d'endommagement ont été présentés. Les modèles statistiques permettent d'accéder aux caractéristiques telles que la densité et la répartition de seuil de précurseurs. Cependant la nature des défauts reste inconnue. Un couplage entre un modèle statistique et le modèle thermique précédent est utilisé dans ce manuscrit pour lier les paramètres physiques des défauts tels qu'indice complexe et taille aux probabilités d'endommagement. Une discussion sur les influences de ses paramètres sur les courbes de probabilité d'endommagement a été effectuée de manière à obtenir une meilleure compréhension du modèle thermique. Un faible indice de réfraction, une haute conductivité thermique ainsi qu'une haute température critique du matériau hôte correspondent à une meilleure résistance laser. Un paramètre  $R_{max}$  a été lié au seuil du matériau hôte. L'influence de la densité massique et de la capacité calorifique du défaut dans notre cas est négligeable. Ce modèle sera appliqué dans le chapitre 5 à la caractérisation des défauts initiateurs de l'endommagement laser dans les mixtures en

régime nanoseconde.

# Chapitre 4 Endommagement laser dans les composants microstructurés et distribution du champ électromagnétique

<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>80</b>
<b>4.2 Etude d'une couche d'or.....</b>	<b>81</b>
4.2.1 Conditions de test.....	81
4.2.2 Résultats expérimentaux .....	82
4.2.3 Conditions de calcul .....	83
4.2.4 Résultats théoriques.....	83
4.2.4 Effet du profil spatial du faisceau laser .....	85
<b>4.3 Etude de la tenue au flux d'un miroir de phase.....</b>	<b>87</b>
4.3.1 Description du miroir de phase .....	88
4.3.2 Structures étudiées.....	89
4.3.3 Tests de tenue au flux .....	90
4.3.3.1 Influence de la hauteur de marche .....	90
4.3.3.2 Influence du désalignement .....	91
4.3.4 Effet de la distribution du champ électrique.....	92
<b>4.4 Conclusion.....</b>	<b>95</b>



## 4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons deux problématiques d'interaction laser matière qui ont été traitées grâce aux outils numériques développés au cours de la thèse et basés sur la résolution par éléments finis. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent il est important d'être capable de simuler les processus électromagnétiques et thermiques pour traiter les problématiques auxquelles s'intéresse l'équipe. Dans le cadre des travaux de l'équipe, de telles études utilisant des modélisations multiphysiques par éléments finis ont été conduites par le passé dans des couches minces de silice contenant des inclusions métalliques. L'objectif de ces études était de comprendre le rôle des absorbeurs nanométriques dans le mécanisme d'endommagement en régime nanoseconde [75, 76]. Ces travaux qui avaient été menés, notamment lors de la thèse de B. Bertussi [5] consistaient à décrire de façon expérimentale le comportement de défauts modèles, constitués de billes d'or incluses dans de la silice par des mesures de tenue au flux effectuées en régime nanoseconde et couplées avec des mesures basées sur la microscopie photothermique haute résolution. Dans ces études les simulations portant sur des aspects électromagnétiques, thermiques et mécaniques [75-79] avaient été menés grâce à des codes de calcul du CEA. Par la suite, dans le cadre de la thèse de G. Demesy [30], l'équipe a travaillé sur la mise en place de modèles permettant de calculer la répartition du champ électromagnétique dans des systèmes tri-dimensionnels. Ces études s'inséraient dans une collaboration avec ST Microelectronics sur des imageurs et ont servi à optimiser la géométrie du pixel. Par la suite l'équipe a cherché à étendre ce modèle pour l'appliquer aux études sur les problématiques d'endommagement laser, notamment en incluant les aspects thermiques dans un premier temps [51, 57]. C'est à ce niveau que se situe le travail accompli durant la thèse, et décrit dans le chapitre précédent. Il est ainsi possible de calculer les évolutions de température dues à une (des) source(s) de chaleur(s) créée par absorption de l'énergie laser incidente. Ce modèle a une grande flexibilité qui nous permet d'obtenir la solution du champ électromagnétique quelle que soit la géométrie de la structure. Dans ce chapitre nous nous consacrons à décrire deux exemples d'applications sur lesquels nous avons travaillé.

Dans un premier temps un composant très simple a été étudié : il s'agit d'une couche d'or déposée sur un substrat de silice. Le contexte de cette étude est celui de la mise en place d'un moyen de contrôle de la calibration du banc de test de tenue au flux laser sur lequel nous avons travaillé. Un matériau métallique présente en effet un seuil d'endommagement caractéristique, qui est lié à la fusion du matériau si suffisamment d'énergie est apportée, contrairement à un diélectrique où le seuil de dommage est lié à des défauts, dépendant du procédé de fabrication. Le test de métaux permet donc de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive dans le temps sur le banc de test. L'or est également un matériau dont les propriétés sont bien connues, ce qui est intéressant pour nos simulations. Nous avons donc cherché à calculer le seuil

d'endommagement d'une couche d'or et à le comparer à nos résultats expérimentaux. Cette étude concerne donc plutôt la partie thermique de nos travaux.

La deuxième partie concerne un composant beaucoup plus complexe et pour lequel le modèle électromagnétique développé présente un fort intérêt pour l'interprétation des effets d'endommagement laser. Il s'agit d'un composant diffractif utilisé pour la mise en forme de faisceau laser, composé d'un substrat gravé sur lequel un miroir multicouche a été déposé. L'étude a été effectuée à 1064 nm, avec une durée d'impulsion de 6 ns. Dans ce cas là, nous nous concentrons uniquement sur l'analyse du champ électrique, notamment sa distribution dans la structure et son lien avec l'initiation des dommages.

## 4.2 Etude d'une couche d'or

Les échantillons étudiés sont issus du commerce, il s'agit de couches d'or achetées chez Thorlabs (ref : PF20-03-M01). La couche a été déposée sur un substrat de silice, et elle présente une épaisseur de 100 nm. La planéité de surface quand à elle est de  $\lambda/8$  à 633nm, et le diamètre des échantillons de 50mm.

### 4.2.1 Conditions de test

Les mesures de tenue au flux ont été effectuées sur le banc décrit dans le chapitre 2 en utilisant la longueur d'onde 1064 nm (la durée de l'impulsion est de 12 ns) et le diamètre du faisceau pour ces tests était de 72  $\mu\text{m}$  ( $1/e^2$ ).

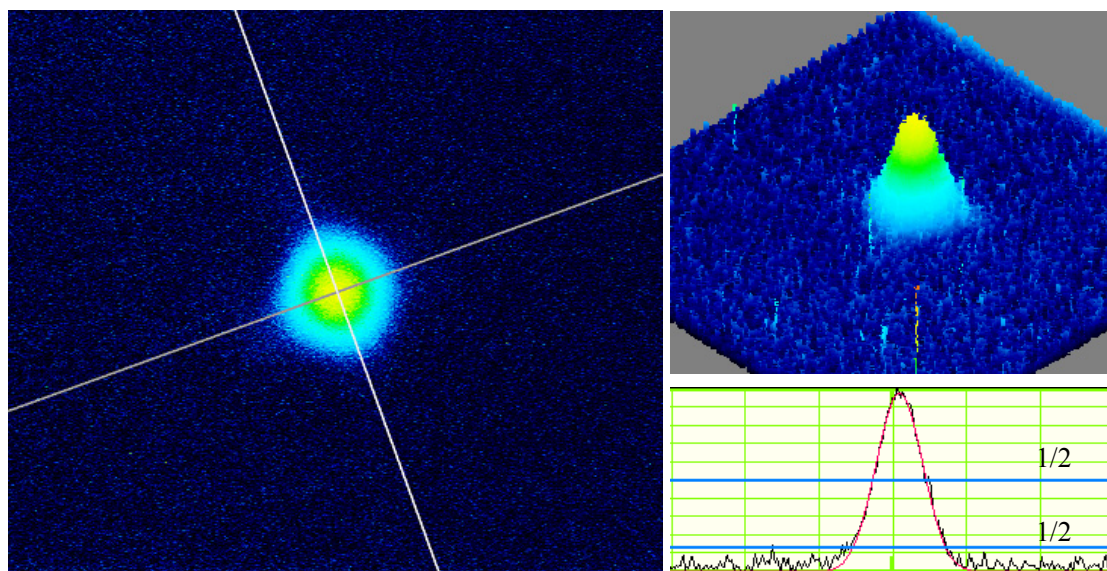


Figure 4-1 Profil spatial du faisceau avec un diamètre de 72  $\mu\text{m}$  ( $1/e^2$ ).

Les tests effectués ont consisté à tracer des courbes de probabilité d'endommagement en mode *1-on-1* (voir chapitre 2) dans les mêmes conditions que

celles réalisées sur des couches diélectriques. Pour ces essais 15 fluences ont été testées, avec 20 sites pour chaque fluence. La détection d'endommagement utilisée habituellement est basée sur une observation de l'échantillon par la face arrière. Elle n'a pas pu être utilisée pour cette étude puisque les échantillons sont opaques. Les échantillons ont donc été observés après les tests, sur un microscope Nomarski ex situ.

#### 4.2.2 Résultats expérimentaux

Les résultats des tests sont reportés sur la figure 4-2. Un caractère "déterministe" de l'endommagement laser est observé : il existe un seuil à partir duquel la couche s'endommage et sous lequel la couche reste intacte. Ce seuil est de  $2.2 \text{ J/cm}^2$ , ce qui est assez proche de celui donné par le fournisseur ( $2 \text{ J/cm}^2$  obtenu à  $1064 \text{ nm}$ ,  $10 \text{ ns}$ , le diamètre de faisceau étant dans ce cas de  $1 \text{ mm}$ ). Des seuils comparables peuvent être trouvés dans l'étude de Stuart [80] ( $1.4 \text{ J/cm}^2$  sur une couche d'or de  $100 \text{ nm}$  mesuré à  $1053 \text{ nm}$  avec une durée d'impulsion de  $1 \text{ ns}$ ) et dans l'étude de Gedvilas [81] ( $1.57 \text{ J/cm}^2$  sur une couche d'or de  $100 \text{ nm}$  mesuré à  $1064 \text{ nm}$  avec une durée d'impulsion de  $25 \text{ ns}$ ). La différence du seuil mesuré peut s'expliquer par les différentes conditions de dépôt de couche et les différentes conditions de mesure de tenue au flux.

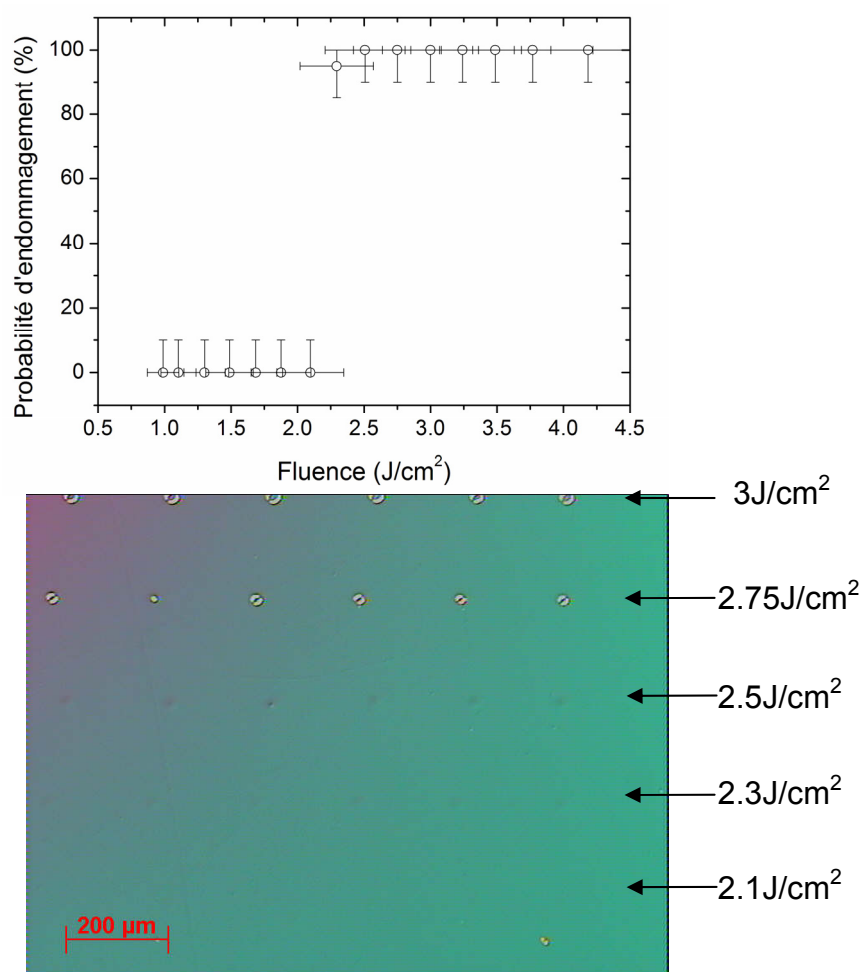


Figure 4-2 Résultat de la mesure de tenue au flux sur la couche d'or.

Dans le cas de couches métalliques, qui ont une très forte absorptivité, la thermique photo-induite est la principale cause de l'endommagement laser en régime nanoseconde. Les simulations effectuées par la suite ont ainsi pour but d'estimer les températures atteintes dans la couche aux différentes fluences.

### 4.2.3 Conditions de calcul

Dans un premier temps, nous allons considérer simplement le centre de zone irradiée dont la taille est beaucoup plus petite que le diamètre du faisceau et considérer ainsi une onde plane incidente, comme indiqué sur la figure 4-3. Dans un deuxième temps nous prendrons en compte le profil spatial du faisceau gaussien. Pour le premier cas, les paramètres du laser et de la couche sont symétriques et invariants dans le plan  $xoz$ , le calcul est donc uni-dimensionnel. Dans le deuxième cas, le calcul est bi-dimensionnel. Avant d'accéder à la distribution de la température, un calcul du champ électromagnétique est effectué pour déterminer les paramètres de la source de chaleur.

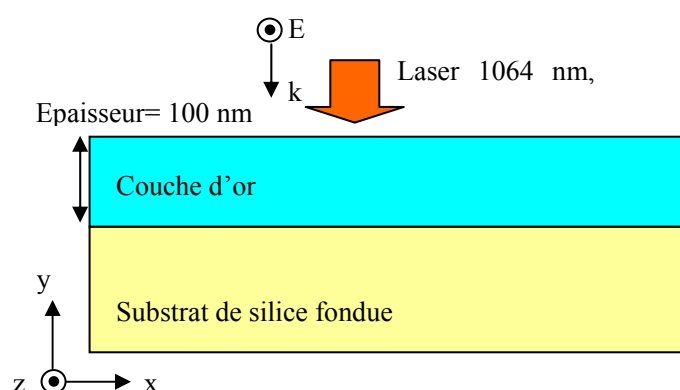


Figure 4-3 Schéma de principe de modélisation

Tableau 4-1 Paramètres utilisés dans le calcul

	Air	Couche d'or	Silice
Indice de réfraction (complexe)	1	$0.29 + 7.4 \cdot i$	1.45
Masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1.205	19300	2203
Capacité calorifique ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	1005	129	703
Conductivité thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	0.0262	317	1.38

### 4.2.4 Résultats théoriques

L'obtention de la distribution du champ électrique dans une couche d'or est quelque chose de trivial. La couche d'or agit comme un réflecteur à 1064 nm. L'absorption métallique conduit à une onde évanescente dont l'intensité décroît très rapidement dans le métal. À 1064 nm, l'épaisseur de peau de l'or est de 4.5 nm. Sur la figure 4-4 est représentée cette distribution du champ électrique dans l'air, la couche

et le substrat.

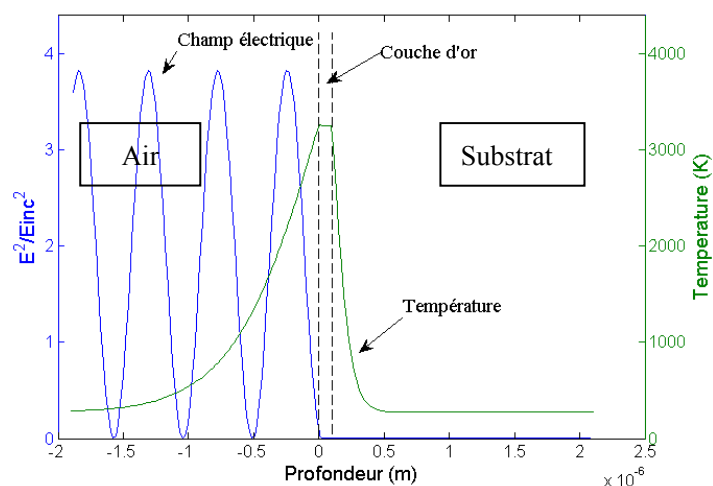


Figure 4-4 Distribution du champ électrique et de la température en profondeur. Les températures sont obtenues à une fluence de  $2.4 \text{ J/cm}^2$  après 10 ns d'irradiation.

La répartition de la température dans le système est également tracée sur la même figure. Cette répartition de température est évaluée à une fluence de  $2.4 \text{ J/cm}^2$  après 10 ns d'irradiation laser (profil temporel gaussien) à l'instant où la température atteint son maximum (3200 K dans ce cas). La température est homogène dans la couche d'or à cause d'une faible épaisseur et d'une conductivité thermique élevée: le temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans la couche est dans ce cas de l'ordre de  $10^{-10} \text{ s}$ . La chaleur reste confinée dans une petite zone de faible épaisseur dans l'air et dans le substrat.

Sur la figure 4-5 nous avons tracé l'évolution de la température sur la surface de la couche d'or en fonction du temps pendant l'impulsion laser, et ce pour plusieurs fluences d'irradiation. Quelle que soit la fluence nous constatons le même profil d'évolution. La température maximale apparaît quelques nanosecondes après le pic temporel d'impulsion. Avec des fluences allant de  $2 \text{ J/cm}^2$  à  $3.69 \text{ J/cm}^2$ , les maxima de température montent de 2700 K à 4900 K. Il est intéressant de comparer ces valeurs à la température de changement de phase de l'or. Tous les maxima sont au dessus du point de fusion. Par contre, le maximum de température atteint lors d'une irradiation à une fluence de  $2.4 \text{ J/cm}^2$  est juste au dessus du point d'évaporation. Rappelons que le seuil d'endommagement mesuré correspond à une fluence de  $2.2 \text{ J/cm}^2$ . Il apparaît ainsi que le seuil d'endommagement laser sur la couche d'or est lié à la température d'évaporation.

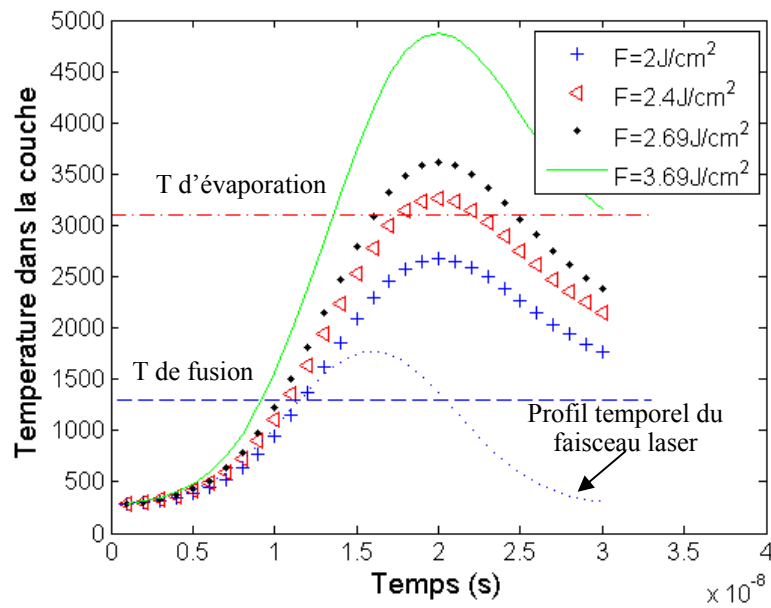


Figure 4-5 Evolution de température dans la couche d'or pendant une impulsion laser avec une durée de 12 ns.

#### 4.2.4 Effet du profil spatial du faisceau laser

Le faisceau d'irradiation a en réalité un profil spatial gaussien. Lorsque la zone étudiée est comparable ou plus large que la taille du faisceau, l'approximation d'une onde plane n'est plus raisonnable. L'effet du profil spatial du faisceau laser doit être pris en compte. En supposant que la puissance absorbée dans la couche est proportionnelle à la puissance incidente, nous imposons un profil gaussien de la source de chaleur (voir la figure 4-6) avec un diamètre de  $72 \mu\text{m}$  ( $1/e^2$ ).

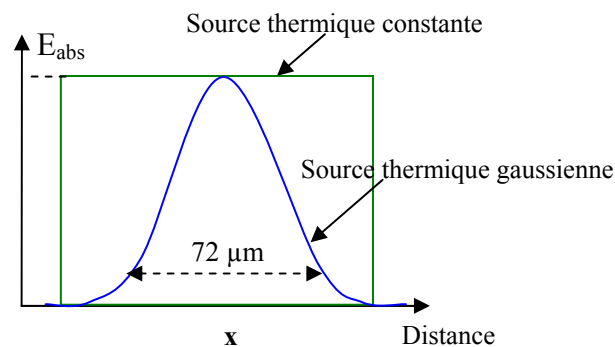


Figure 4-6 Schéma d'imposition d'un profil spatial gaussien sur la source thermique.

En imposant cette source thermique inhomogène, nous avons tracé la répartition

spatiale de température le long de l'axe  $x$  (parallèle à la couche) sur la figure 4-7. Cette répartition est transitoire et variable pendant la durée d'impulsion comme nous l'avons illustré dans la partie précédente. Les résultats de la figure 4-7 sont pris à l'instant où les températures atteignent leur maximum, c'est à dire 10 ns après le début de l'irradiation. Sur ces figures, nous voyons que le maximum de température apparaît naturellement dans le centre de la zone irradiée, correspondant à la fluence maximale. Ces maximums atteints à différentes fluences ont la même valeur que ceux que nous avons obtenus par une approximation d'onde plane. En effet avec de telles durées d'irradiation, la chaleur n'a pas le temps de fuir hors de la zone irradiée pendant l'impulsion. Nous avons mentionné que le seuil d'endommagement laser sur la couche d'or est lié à la température d'évaporation, de ce fait la zone où la température dépasse le point d'évaporation a été indiquée. Pour une fluence de  $2.4 \text{ J/cm}^2$  par exemple, nous pouvons noter qu'une zone de  $15 \mu\text{m}$  de diamètre se situe au dessus de cette température. Ce diamètre grandit à  $28 \mu\text{m}$  et  $50 \mu\text{m}$  lorsque la fluence passe à  $2.69 \text{ J/cm}^2$  et  $3.69 \text{ J/cm}^2$ .

Des morphologies d'endommagement sont montrées sur la figure 4-8. Nous constatons des zones endommagées avec des tailles de  $10 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$  et  $41 \mu\text{m}$  pour les trois fluences mentionnées précédemment. Nous voyons que ces dimensions de zones endommagées sont un peu plus basses que celles données par la simulation. Dans la figure 4-8(c), nous pouvons constater une disparition d'une partie de la couche due probablement à la vaporisation du matériau. Ce processus de vaporisation requiert un apport d'énergie (enthalpie de vaporisation) qui n'est pas prise en compte dans notre approche, où les changements de phase ne sont pas pris en compte.

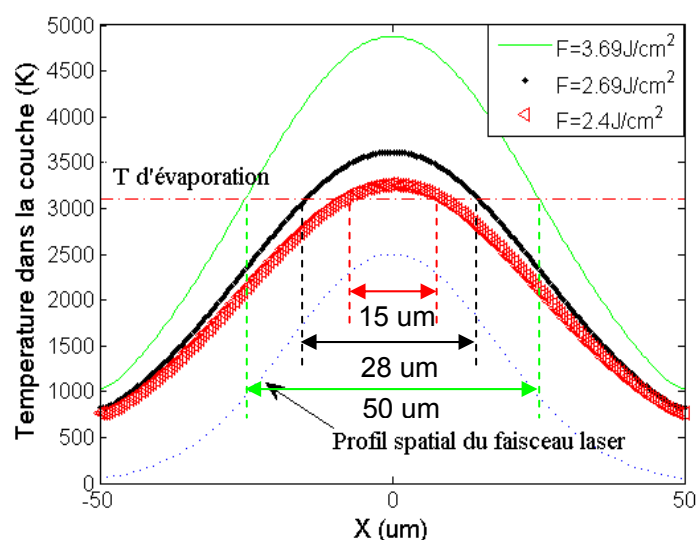


Figure 4-7 Distribution spatiale de température après 10 ns d'irradiation à différentes fluences :  $2.4 \text{ J/cm}^2$  (rouge);  $2.69 \text{ J/cm}^2$  (noir);  $3.69 \text{ J/cm}^2$  (vert).



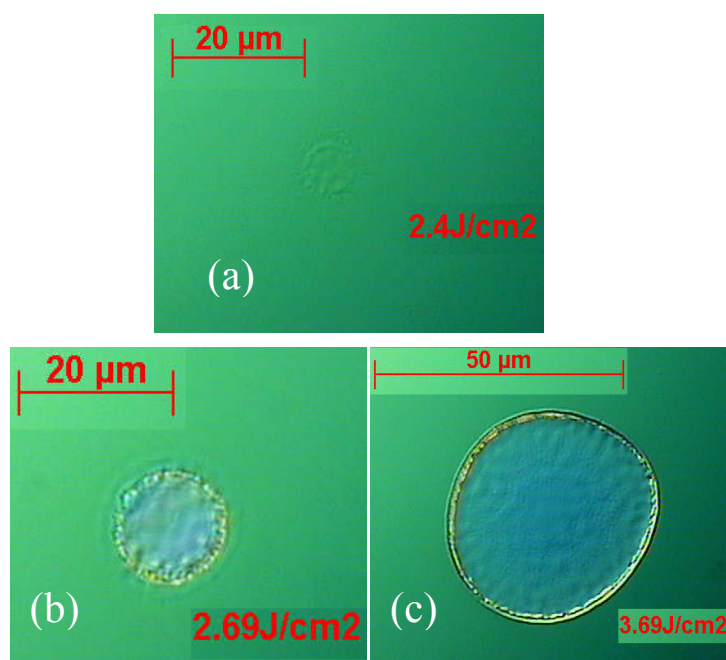


Figure 4-8 Morphologie d'endommagement sur des couches d'or sous des irradiations de différentes fluences : (a)  $2.4 \text{ J/cm}^2$  ; (b)  $2.69 \text{ J/cm}^2$  ; (c)  $3.69 \text{ J/cm}^2$ .

### 4.3 Etude de la tenue au flux d'un miroir de phase

Nous nous intéressons dans cette partie à l'étude de composants optiques diffractifs et à l'application du modèle du calcul de la distribution du champ électromagnétique présenté au chapitre 3 à l'endommagement dans ces composants. Nous avons travaillé sur un miroir de phase. Ce composant est utilisé pour mettre en forme un faisceau laser et obtenir par exemple une homogénéisation, collimation, structuration, ou une focalisation... Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec la société SILIOS Technologies qui conçoit et fabrique ces composants. Le miroir de phase étudié permet d'obtenir un profil de faisceau plat. Puisque ce miroir de phase est utilisé dans des applications de forte puissance dans le régime nanoseconde, il est important d'étudier sa résistance au flux laser et de comprendre les éventuelles causes potentielles de dommages. Peu d'études ont été effectuées sur ce type de composants, on notera cependant une étude sur un échantillonneur de faisceau et un filtre de séparation spectrale qui a été effectuée dans des conditions similaires aux nôtres (laser de 1064 nm, 0.5 ns) et qui avait mis en évidence que le seuil d'endommagement dépendait de la géométrie de la structure [82]. Des multicouches interférentielles n'étaient cependant pas mises en jeu dans cette dernière étude.

Une première étude [56] sur des miroirs de phase a été effectuée dans l'équipe avant le début de la thèse. Elle a consisté à mesurer les seuils de tenue au flux en mode *R-on-1* et *1-on-1* sur un miroir de phase réel. Les endommagements avaient lieu



à la fois sur le plat et sur la discontinuité entre les pixels (voir la figure 4-9). Pour un endommagement sur une zone plane, l'initiation du dommage peut être liée à la présence de défauts dus à l'ensemble du processus de fabrication (gravure et dépôt du multicouche). Pour un endommagement sur la discontinuité, d'autres effets comme une intensification du champ électrique dans la structure pourraient être en cause : nous savons en effet qu'une intensification du champ électrique en raison de défauts ou d'une géométrie particulière est une cause potentielle d'endommagement, comme l'ont montré différentes études [83-85]. Du coup, l'influence de la géométrie sur la distribution du champ électromagnétique à l'intérieur de la structure et son rôle dans l'initiation des dommages ont ainsi été mis en évidence au cours de ces travaux.

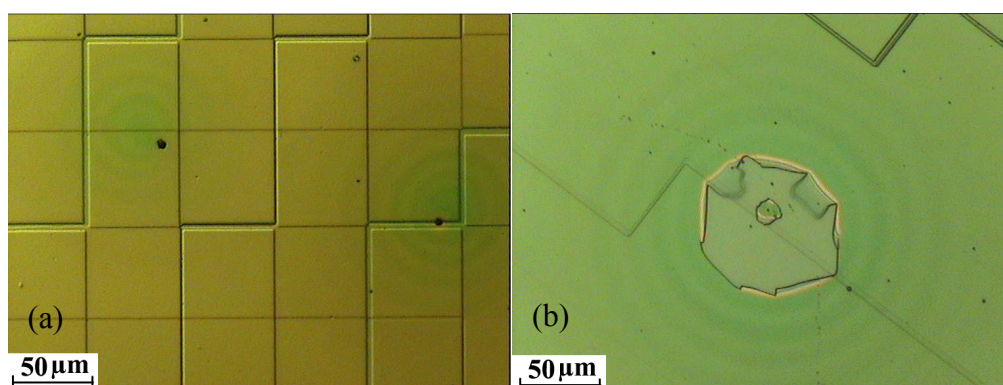


Figure 4-9 Morphologies observées dans la première étude sur des miroirs de phase en *1-on-1* mode: (a) des points sous une fluence de  $40 \text{ J/cm}^2$  ; (b) délamination du multicouche sous une fluence de  $75 \text{ J/cm}^2$ .

Dans le cadre de cette thèse, et grâce aux outils numériques à notre disposition nous avons continué ces travaux. Dans cette étude, des tests de mesure de tenue au flux ont été effectués sur des échantillons spécialement préparés et comportant différentes géométries spécifiques : marches de différentes hauteurs et structures présentant des désalignements volontaires du procédé de photolithographie. Ces résultats sont ensuite interprétés à l'aide de la simulation du champ électrique en prenant en compte les profils géométriques mesurés de la structure.

#### 4.3.1 Description du miroir de phase

Le miroir de phase présente un profil de 64 niveaux gravés, et il est réalisé sur un substrat BK7 par un procédé comportant 6 étapes de gravure. Les 6 niveaux ont des profondeurs nominales qui varient de 17 à 532 nm avec une déviation contrôlée de moins de 15%. Chaque étape met en jeu un procédé de photolithographie (dépôt de polymère photosensible, insolation, développement). Le processus de gravure est basé sur un procédé humide (VLSI HF base) et / ou en état sec (Reactive Ion Etching). Ensuite un multicouche anti reflet a été déposé sur l'échantillon (26 couches, H :  $\text{ZrO}_2$ , L :  $\text{SiO}_2$ ). La taille du pixel sur la surface est de  $58 \mu\text{m}$ . Une image de la structure est donnée sur la figure 4-10.

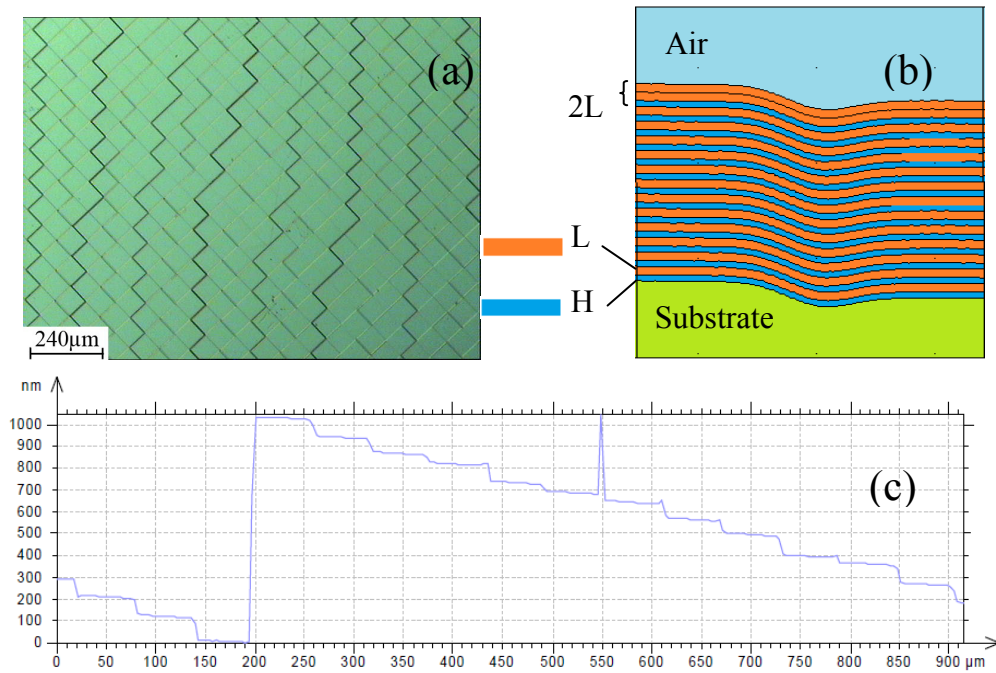


Figure 4-10 Structure du miroir de phase : (a) une vue sous microscope Nomarski; (b) schéma de l'empilement de couches; (c) un profil de surface par profilométrie optique.

Dans la figure 4-10(c), le profil mesuré par profilométrie optique montre des marches de hauteurs différentes. A la limite de la précision du processus de gravure, ces marches ne sont pas idéales. La hauteur la plus grande correspond à une marche d'une hauteur de 1050nm. Les études précédentes ont montré que la distribution du champ électromagnétique joue un rôle important pour les marches de grande hauteur, et sur les défauts et irrégularités dans la structure des composants [56].

#### 4.3.2 Structures étudiées

Suite à ces travaux des échantillons ont été spécialement fabriqués comportant des marches de grande hauteur ainsi que des structures présentant des désalignements volontaires du masque, l'objectif était d'étudier leur influence et de mieux définir les spécifications requises pour la lithographie. Nous présentons dans la figure 4-11 l'échantillon testé et les profils typiques des pixels du miroir présents sur l'échantillons. Les différentes hauteurs dans la zone 1 sont 350 nm, 700 nm et 1050 nm, comme montrées sur la figure 4-11 (a). Sur la figure 4-11 (b), des profils irréguliers de marche dans la zone 2 sont montrés : ils correspondent à des désalignements volontaires lors du procédé de photolithographie et ils seront également étudiés puisque ces structures peuvent être présentes sur un échantillon réel. Le premier profil irrégulier à gauche correspond à un creux créé par une deuxième gravure à cause d'un désalignement du masque ( $-2 \mu\text{m}$ ). Au contraire, le premier profil irrégulier à droite correspond un désalignement de  $2 \mu\text{m}$  menant à une partie

cachée qui n'a pas été gravée.

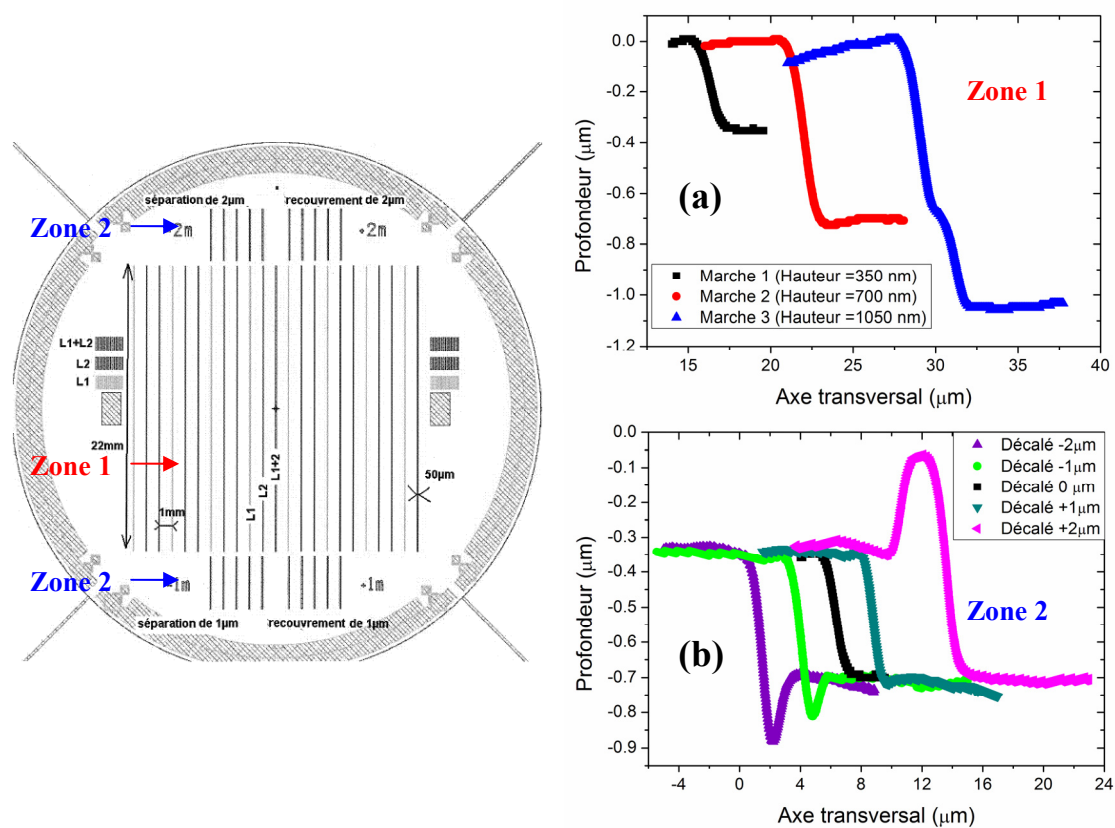


Figure 4-11 Echantillon testé (à gauche) et les profils des pixels du miroir (à droite) mesurés au profilomètre optique : (a) des marches de différentes hauteurs; (b) profils irréguliers de marche à cause d'un désalignement volontaire du masque.

### 4.3.3 Tests de tenue au flux

Des mesures de tenue au flux sont effectuées avec un laser de 1064 nm, 6 ns en mode *1-on-1* avec un diamètre de faisceau de 120 μm. L'effet du profil sur le comportement d'endommagement laser est étudié.

#### 4.3.3.1 Influence de la hauteur de marche

La figure 4-12 montre des résultats obtenus sur des marches avec différentes hauteurs. Nous constatons qu'une hauteur de 350 nm donne peu de différence avec le cas d'une structure plate. Par contre une réduction de seuil est observée dans les cas des hauteurs de 700 nm et de 1050 nm. De plus les seuils dans ces deux cas sont très proches. On retrouve donc l'aspect problématique des marches les plus hautes, observé dans les études précédentes.

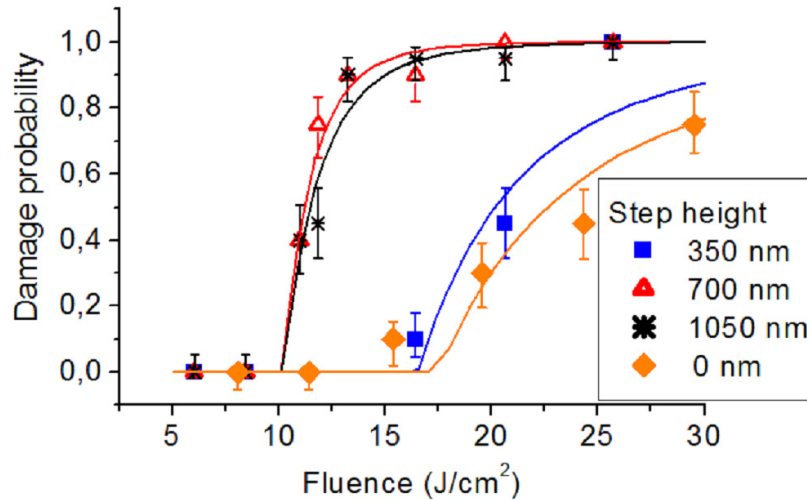


Figure 4-12 Probabilité d’endommagement en fonction de la fluence mesurée sur les marches de différentes hauteurs.

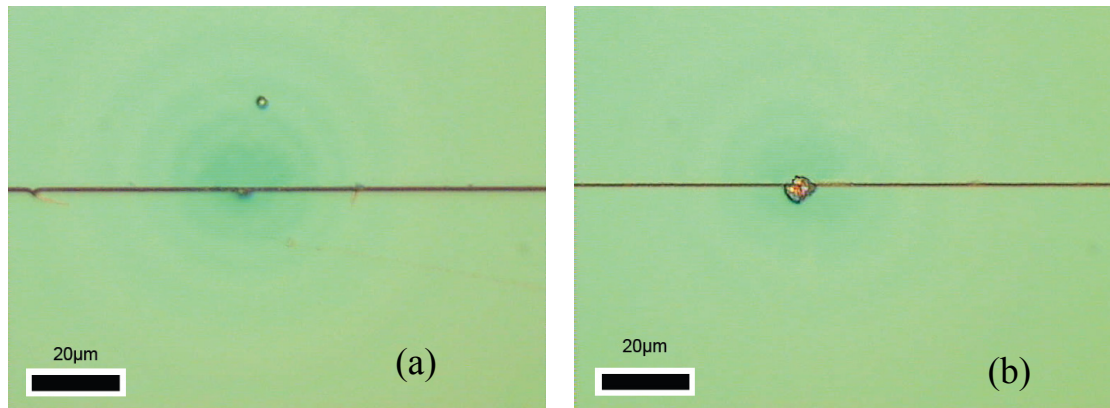


Figure 4-13 Morphologies d’endommagement mesurées sur la marche de 1050 nm avec une fluence de 10.8 J/cm² (a) et 16.4 J/cm² (b).

#### 4.3.3.2 Influence du désalignement

Les mesures sur des marches avec des profils irréguliers sont effectuées aux deux fluences seuils (8 J/cm² et 9 J/cm²) relevées précédemment (un test complet n’étant pas possible, du fait du manque de surface disponible). Les probabilités d’endommagement mesurées sont indiquées dans la figure 4-14. Quel que soit le type du désalignement, la tenue au flux devient plus faible. Les échantillons avec des désalignements “positifs” (+1 µm et +2 µm, du côté droit de la figure) présentent une meilleure tenue au flux que ceux avec des désalignements “négatifs” (-1 µm et -2 µm montrées côté gauche).

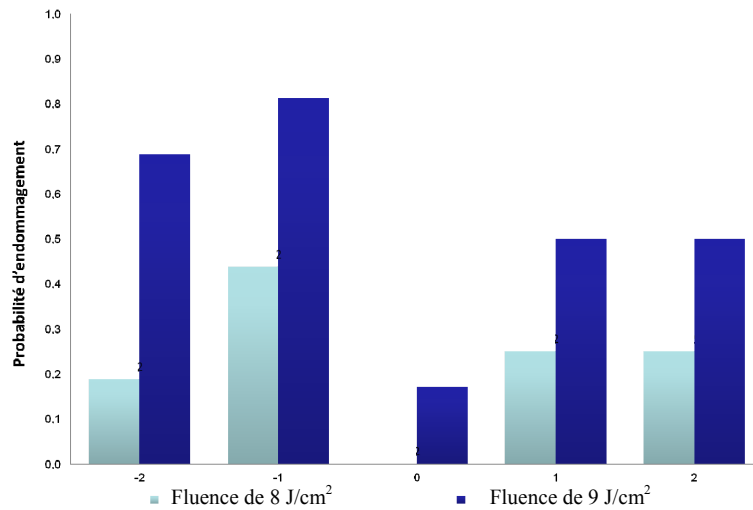


Figure 4-14 Probabilité d'endommagement mesurée à une fluence de  $7.85 \text{ J/cm}^2$  et  $9 \text{ J/cm}^2$  sur des échantillons du désalignement.

#### 4.3.4 Effet de la distribution du champ électrique

Le but de cette partie est de quantifier l'intensification du champ électrique dans le mode TE en fonction de la géométrie de la structure décrite précédemment. Une approximation d'une onde plane est reprise ici car le rapport entre la taille du faisceau ( $120 \text{ }\mu\text{m}$ ) et la taille de zone étudiée ( $12 \text{ }\mu\text{m}$ ) est raisonnablement important. Le champ électromagnétique est calculé à partir du modèle décrit au chapitre 3 dans lequel on a introduit les profils réels mesurés. Un exemple des résultats calculés pour les marches de hauteurs différentes est donné dans la figure 4-15, où les différentes hauteurs sont prises en compte. Dans le cas d'un miroir parfait (voir figure (a)), la valeur maximale de l'intensité peut être trouvée au centre de la première couche ( $2L$ ). En fait, cela est toujours le cas dans les autres configurations que nous allons présenter, mais la valeur va différer. Nous définissons un facteur normalisé d'intensification comme étant le rapport du carré du maximum du champ électrique dans l'empilement. Nous constatons une dépendance du facteur de surintensification avec la hauteur de marche, et une valeur plus importante que dans le cas d'un miroir parfait. Bien évidemment une forte intensification mènera à un seuil de dommage réduit. Une bonne cohérence entre les facteurs d'intensification et les seuils d'endommagement est observée dans la figure 4-16. Le résultat montre qu'une faible hauteur telle que  $350 \text{ nm}$  donne un effet négligeable sur l'intensification du champ électrique, cependant pour les grandes hauteurs, le facteur d'intensification peut atteindre un facteur 1.7.



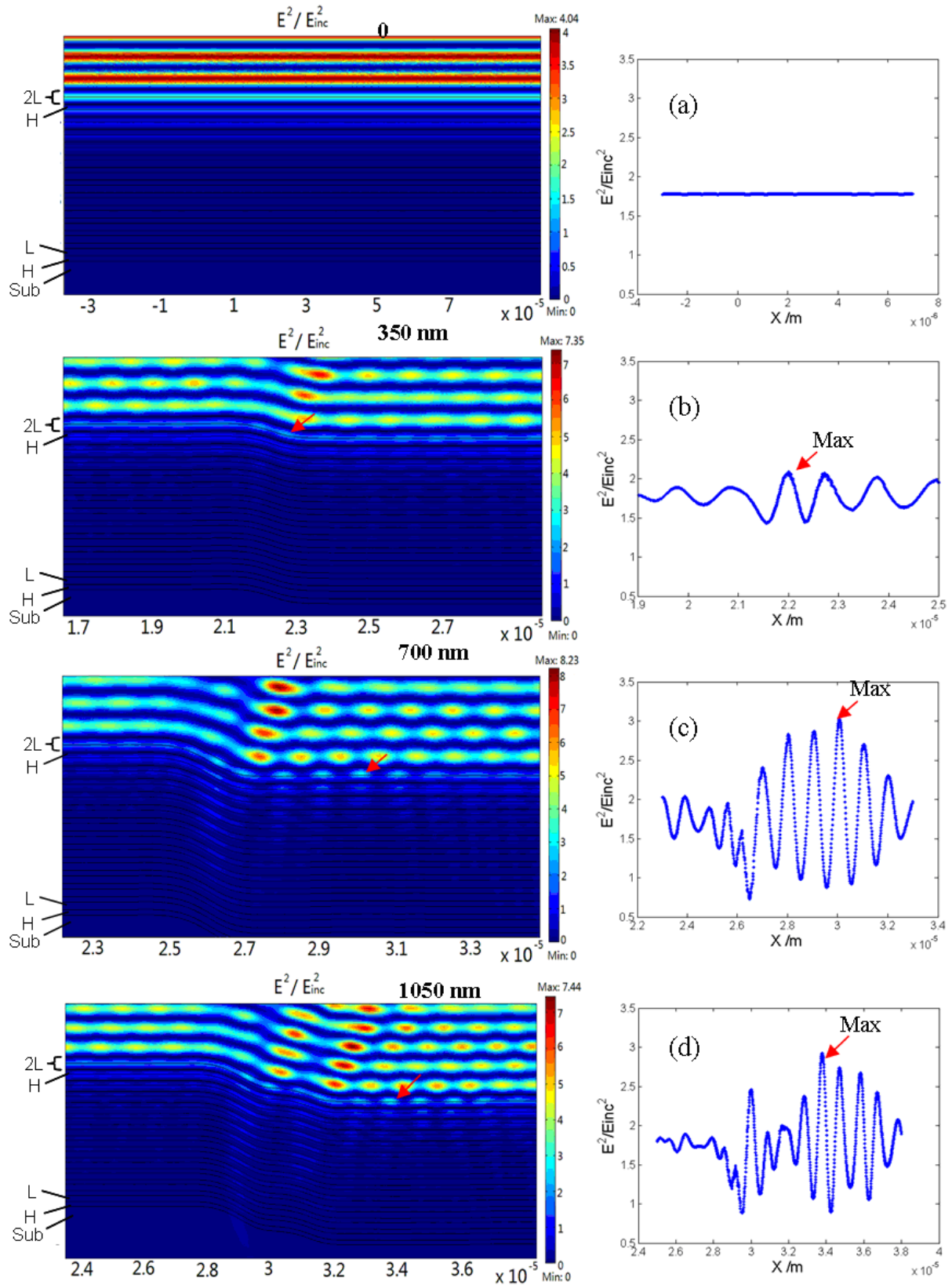


Figure 4-15 Distribution spatiale du champ électrique pour des marches de hauteurs différentes et effets d'intensification du champ dans l'empilement de couches. Les figures de droite sont obtenues au centre de la première couche (2L). (a) 0 nm ; (b) 350 nm ; (c) 750 nm ; (d) 1050 nm.

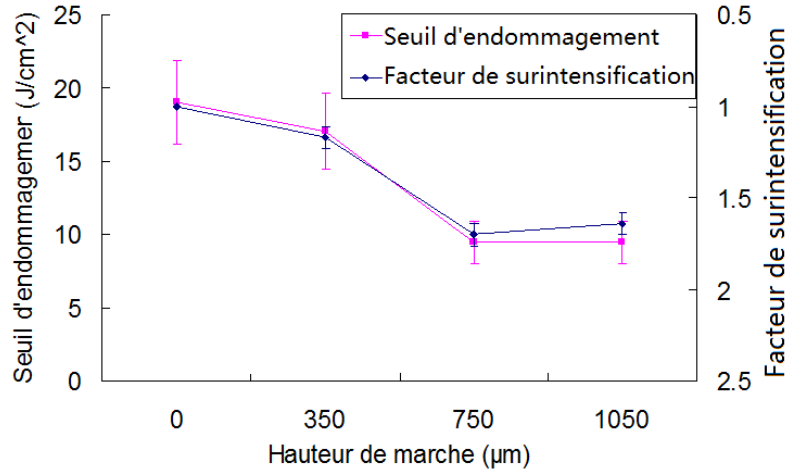


Figure 4-16 Comparaison des facteurs normalisés de surintensification avec les seuils d'endommagement pour des marches de hauteurs différentes.

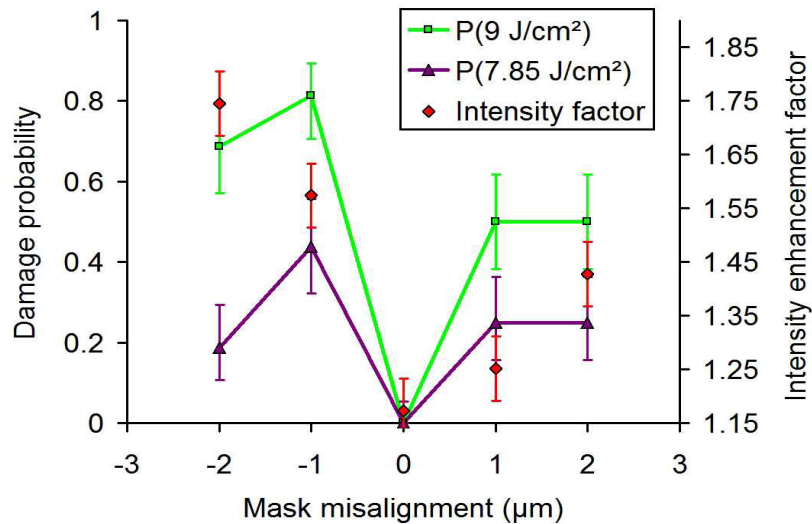


Figure 4-17 Comparaison des facteurs normalisés de surintensification avec les probabilités d'endommagement pour des marches avec différents désalignements.

Un comportement similaire peut être trouvé dans les calculs du champ électrique pour les structures de marche avec différents désalignements. Comme le montre la figure 4-17, une grande surintensification conduit à une grande probabilité d'endommagement. Par exemple sous une fluence de  $9 \text{ J}/\text{cm}^2$  (courbe verte), un facteur de surintensification de 1.15 (correspondant à un désalignement de "0") mène à la probabilité d'endommagement la plus faible, tandis qu'un facteur de surintensification de 1.6 (correspondant à un désalignement de " $-1\mu\text{m}$ ") mène à une probabilité de 80%. Les cas des désalignements "positifs" ( $+1\mu\text{m}$  et  $+2\mu\text{m}$ ) peuvent s'interpréter de la même façon. Par contre, un désaccord est observé entre facteurs d'intensification et probabilité d'endommagement dans le cas de désalignements " $-2\mu\text{m}$ ", ce qui peut être dû une présence de moins de défauts dans l'empilement.

## 4.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre deux applications de nos travaux numériques sur l'interaction laser matière, utilisant la méthode des éléments finis et combinant les aspects électromagnétique et thermique.

Le premier cas correspondait à l'étude de couches d'or, échantillons utilisés dans le cadre de nos études pour des questions d'étalonnage du banc de métrologie de la tenue au flux. Le modelé permet une bonne prévision du seuil d'endommagement de la couche d'or et la taille des morphologies des dommages est compatible avec la distribution spatiale de la température calculée.

Une étude sur un miroir de phase a été présentée en deuxième lieu. Les mesures de tenue au flux ont révélé un comportement des zones testées dépendant de la géométrie locale (profils de surface). Les distributions du champ électrique dans ces structures ont été analysées pour différentes configurations et un lien entre l'intensification du champ électrique dans la structure et le seuil de dommage a été constaté.





# Chapitre 5 Etude de l'endommagement laser dans les couches minces de mixtures d'oxydes métalliques

<b>5.1 Etat de l'art.....</b>	<b>99</b>
<b>5.2 Echantillons et méthode de dépôt .....</b>	<b>101</b>
<b>5.3 Mixtures de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> et de ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>102</b>
5.3.1 Analyse des mesures spectrophotométriques .....	103
5.3.2 Diffraction X .....	104
5.3.3 AFM et Mesures de diffusion .....	105
5.3.4 Concentrations atomiques par RBS.....	105
5.3.5 Mesures d'endommagement laser à 1064 nm .....	106
5.3.5.1 Procédure de test .....	106
5.3.5.2 Seuils d'endommagement .....	107
5.3.5.3 Courbes de probabilité .....	108
5.3.5.4 Morphologies .....	109
5.3.5.5 Densité de précurseurs en fonction de la fluence .....	110
5.3.5.6 Température critique .....	113
5.3.5.7 Influence de la conductivité thermique .....	114
5.3.5.8 Influence de la géométrie du défaut .....	115
<b>5.4 Mixtures Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>116</b>
5.4.1 Caractérisation non-destructive .....	116
5.4.1.1 Analyse de la composition .....	116
5.4.1.2 Mesures spectrophotométriques.....	117
5.4.1.3 Analyse structurelle.....	118
5.4.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm.....	119
5.4.2.1 Seuil d'endommagement.....	119
5.4.2.2 Morphologies .....	120
5.4.2.3 Distribution de densité de précurseurs .....	122
5.4.2.4 Température critique et la nature de défaut .....	123
<b>5.5 Mixtures HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>124</b>
5.5.1 Caractérisation non-destructive.....	124
5.5.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm.....	125

5.5.2.1 Seuils d'endommagement .....	125
5.5.2.2 Morphologies d'endommagement .....	127
5.5.2.3 Densité de précurseurs .....	128
5.5.2.4 Température critique et nature de défaut .....	129
<b>5.6 Etude sur les échantillons de <math>\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2</math>.....</b>	<b>130</b>
5.6.1 Caractérisation non-destructive .....	130
5.6.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm.....	131
5.6.2.1 Seuil d'endommagement.....	131
5.6.2.2 Morphologies .....	133
5.6.2.3 Densité de précurseurs .....	134
5.6.2.4 Température critique et nature de défaut .....	136
<b>5.7 Vue d'ensemble des résultats .....</b>	<b>137</b>
<b>5.8 Conclusion.....</b>	<b>140</b>

L'idée de fabriquer des couches minces optiques avec des indices de réfraction accordables en mélangeant différents matériaux a fait l'objet de nombreuses études dans le passé car la flexibilité sur les propriétés optiques ainsi acquise ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine du design optique et de nouvelles applications. [86-89]. La possibilité de fabriquer des composants optiques multicouches sans interface abrupte, lieu privilégié de défauts et impuretés (composants "rugate"), est évidemment séduisante pour diminuer les pertes optiques et a priori améliorer la tenue au flux. On peut trouver une revue concise de ces travaux par exemple dans la référence[90]. Les mélanges d'oxydes ont ainsi démontré des propriétés très intéressantes par rapport aux oxydes purs. Par exemple ils permettent d'obtenir de faibles pertes optiques [86], ainsi que de faibles contraintes résiduelles [91], une diminution de la rugosité[87] et une amélioration des tenues au flux [89]. Ces mélanges de matériaux peuvent être préparés par différentes techniques telles que la co-évaporation à partir de deux sources [92-94], l'évaporation à partir de solutions solides[90], le dépôt chimique en phase vapeur[95], le dépôt sol-gel [88], ainsi que la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS).

En chimie une mixture est en général un matériau composé de plusieurs substances qui sont mélangées sans être combinées chimiquement, de telle sorte que chaque substance conserve ses propriétés physiques propres. Dans la suite nous utiliserons le mot de mixture pour désigner les mélanges d'oxydes comme c'est couramment le cas dans la littérature, sans présumer quoi que ce soit sur la structure de ces mélanges.

Les travaux présentés dans ce chapitre sont placés dans le cadre de collaborations avec un laboratoire allemand le Laser Zentrum Hannover (LZH) d'une part et l'université de Vilnius d'autre part qui ont fabriqué les couches minces et réalisé une partie des caractérisations physiques non destructives. Les mesures d'endommagement laser et leur interprétation ont été réalisées à l'Institut Fresnel.

Nous présentons ici l'ensemble des résultats obtenus sur la résistance au flux de matériaux constitués de mélanges de silice avec différents oxydes métalliques : oxydes de niobium, zirconium, scandium, hafnium et aluminium. Les échantillons ont été soumis à une caractérisation physique approfondie et à des tests d'endommagement à 1064nm en régime nanoseconde. Les résultats sont interprétés à l'aide des modèles développés dans le chapitre 3. On présente tout d'abord les motivations de ces études et l'état de l'art de la caractérisation de l'endommagement laser dans les mixtures puis nous abordons les méthodes et conditions de dépôt communes à tous les échantillons étudiés. Enfin les résultats obtenus sur les différents matériaux sont présentés et discutés.

## **5.1 Etat de l'art**

Les mixtures représentent aujourd'hui des candidats particulièrement intéressants

pouvant permettre de réaliser un matériau de haut indice et de haute tenue au flux c'est à dire avec une faible densité de défauts initiateurs. En conséquence de nombreux efforts sont aujourd'hui dédiés à l'étude de leur résistance au flux laser afin d'améliorer notre connaissance des mécanismes d'endommagement mis en jeu.

Les oxydes sont une classe importante de matériaux pour les couches minces optiques, la silice  $\text{SiO}_2$  étant le matériau de bas indice de réfraction le plus largement utilisé. On s'intéresse ici aux mixtures réalisées en mélangeant de la silice avec un matériau à haut indice de réfraction. Cinq oxydes ont été choisis, à savoir  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  est un matériau avec un indice de réfraction élevé (2.3 à 600 nm). Il peut être utilisé pour réaliser des miroirs dans le visible et proche infrarouge. Si l'endommagement de miroirs multicouches  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$  a fait l'objet de plusieurs études [89, 96, 97], le matériau  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en monocouche a été peu étudié. L'emploi de mixtures peut mener à une amélioration du seuil d'endommagement par rapport à une conception classique.

$\text{ZrO}_2$  est couramment utilisé dans des filtres spectraux et des miroirs pour laser en raison de son indice de réfraction élevé et de sa bonne résistance laser. De nombreuses études [98-101] ont concerné des couches uniques de  $\text{ZrO}_2$  et des miroirs multicouches  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . Des couches de mélange avec  $\text{SiO}_2$  [102] ou d'autres matériaux [103] sont capables de permettre une amélioration de la résistance au flux du miroir.

$\text{Sc}_2\text{O}_3$  est un matériau qui possède un indice de réfraction élevé (2 à 632.8 nm), un point de fusion élevé (2753 K) ainsi qu'une grande largeur de bande interdite (5.7 eV, correspondant à une coupure à 215 nm) [104], ce qui en fait un excellent candidat pour les applications de type miroir dans l'ultra violet. Une étude montre un meilleur comportement de tenue au flux de composants multicouche lorsque  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  est employé comme matériau haut indice [105].

Le matériau  $\text{HfO}_2$  possède de bonnes propriétés optiques et mécaniques, il est considéré comme le plus important des matériaux de haut indice pour la production de composants optiques multicouches pour des applications de l'UV à l'IR. Les différentes études des couches  $\text{HfO}_2$  montrent des seuils d'endommagement laser élevés aussi bien pour les régimes nanoseconde [106-109], picoseconde [110] que femtoseconde [110, 111]. Néanmoins ses mixtures ont été très peu étudiées.

L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est l'un des matériaux les plus importants dans la région spectrale UV, jusqu'à 200 nm. Il a déjà fait l'objet de nombreuses études et des mesures de tenue au flux sur des monocouches [112-114] et des miroirs multicouches [112, 115] ont été effectuées en régime nanoseconde et femtoseconde. Les études de mixtures incluant l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont rares. Une étude menée par Jensen et al [116] sur les

matériaux  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et leurs mixtures respectives avec  $\text{SiO}_2$  a été réalisée en régime nanoseconde à 355 nm et à 266 nm. Les seuils d'endommagement des mixtures  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  et  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  présentent peu de différence avec celles de  $\text{HfO}_2$  pur. Notons que le résultat n'a été mesuré que pour une seule composition de ces mixtures ce qui n'a pas permis de conclure sur le rôle de  $\text{HfO}_2$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour une meilleure compréhension, des mixtures de différentes compositions devraient être étudiées.

Dans notre étude des mixtures constituées de mélanges de silice avec différents oxydes métalliques : oxydes de niobium, zirconium, scandium, hafnium et aluminium, précédemment caractérisées en régime femtoseconde [7, 43], sont maintenant étudiées en régime nanoseconde, afin d'établir un lien entre le seuil d'endommagement et la composition des mixtures, ainsi que leurs propriétés physiques, notamment leur largeur de bande interdite. Pour ce faire, les comportements en endommagement laser des différents ensembles de mixtures de compositions différentes ont été caractérisés en régime nanoseconde à 1064 nm, 12 ns à l'aide d'un faisceau laser très focalisé. L'endommagement laser en régime nanoseconde est initié par des défauts, ce qui signifie que c'est un phénomène localisé et probabiliste. Un intérêt particulier sera porté à l'étude des densités de précurseurs en fonction de la fluence.

Pour l'analyse de la distribution de la densité de précurseurs, nous avons appliqué deux modèles décrits dans la chapitre 3 : l'approche statistique basée sur une distribution de précurseurs en loi de puissance en fonction de la fluence, et un modèle thermique prenant en compte différents paramètres comme la taille des défauts, leur indice complexe et leur densité, ainsi que la conductivité thermique du matériau hôte, la température critique, etc. Les distributions de densité de précurseurs obtenues par les deux modèles sont comparées. A partir du modèle thermique, nous extrayons les températures critiques en ajustant les données expérimentales et nous discutons de la relation entre les températures critiques et la largeur de bande interdite du matériau.

## **5.2 Echantillons et méthode de dépôt**

Les échantillons ont été préparés soit au Laser Zentrum Hannover (LZH) soit à l'université de Vilnius. La même technique à savoir la pulvérisation par faisceau d'ions (Ion Beam Sputtering, IBS) a été employée sur des bâtis de dépôt similaires. Nous montrons à la figure 5-1 le principe et le dispositif de dépôt. Le dépôt des mixtures est réalisé à partir d'une source d'ions unique et d'une cible comportant des zones avec les différents matériaux.

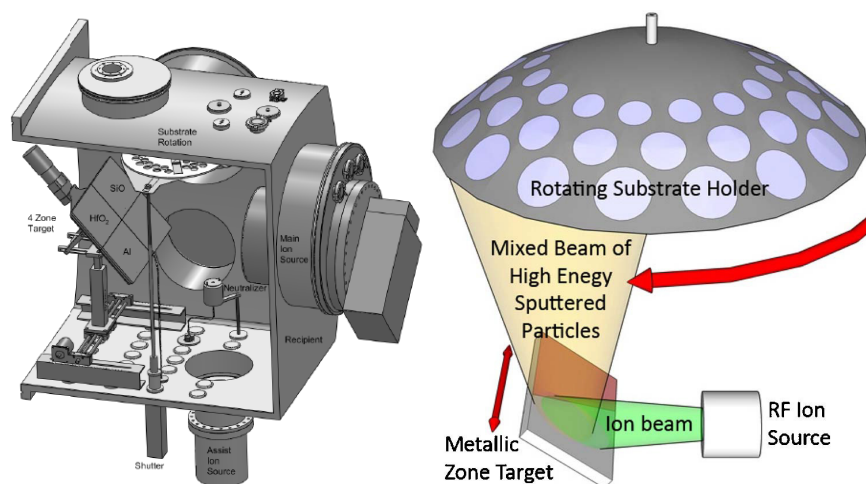


Figure 5-1 Dispositif expérimental de dépôt d'une mixture par IBS

Les mixtures de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  ont été préparées à l'université de Vilnius sur des substrats de silice (UV grade KU1) en utilisant une machine de dépôt IBS de Cutting Edge Coatings GmbH. Une source d'ions radio fréquence y est employée pour bombarder une cible métallique, constituée de deux matériaux différents (haut indice de réfraction [Zr ou Nb] et bas indice de réfraction [Si], respectivement). La cible est montée sur une platine de translation linéaire afin de déplacer la zone d'impact du faisceau d'ions sur la cible le long des différents matériaux à déposer. Différentes proportions de mixtures sont obtenues en dirigeant le faisceau d'ions à haute énergie sur l'intersection entre les deux matériaux. Un flux d'oxygène vers le substrat est employé pour une oxydation complète des métaux. On peut obtenir plus de détails sur les conditions de dépôt dans la référence [43]. L'épaisseur de la couche est contrôlée par un système optique intégré ayant une large bande de transmission de 400 à 1000 nm. Les films déposés ont la même épaisseur optique soit une épaisseur égale à  $6\lambda/(4n)$  à 1064 nm, où  $n$  est l'indice de réfraction. 9 échantillons au total ont été préparés avec une fraction volumique de silice variant de 0% à 100% pour un incrément de 25%.

Les mixtures de  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ont été préparées au Laser Zentrum Hannover [117]. Les cibles utilisées peuvent être métalliques (pour Al) ou sous forme d'oxydes (pour  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , pureté > 99.99%). Les dépôts sont réalisés sur des substrats de silice. Les épaisseurs des couches sont de  $\lambda/(2n)$  à 1064 nm. Pour chaque type de mixture de silice avec un oxyde métallique, 10 échantillons y compris deux couches des matériaux purs ont été préparées avec une fraction de silice variant de 0 % à 100 %.

### 5.3 Mixtures de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

Les résultats obtenus sur les mixtures de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  ont fait l'objet d'une publication de la revue Optics Express.

### 5.3.1 Analyse des mesures spectrophotométriques

Les spectres de réflexion  $R$  et de transmission  $T$  sont mesurés dans des conditions expérimentales identiques. L'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche sont obtenus à l'aide d'une analyse des spectres  $R$  et  $T$  dans une large bande spectrale en employant une relation de dispersion de type Sellmeier (figure 5-2). La fraction volumique de matériau haut indice est estimée grâce au modèle du milieu effectif (EMA). On donne les noms "low-silica", "half-silica" et "high-silica" respectivement aux mixtures constituées respectivement d'environ 25%, 50% et 75% de  $\text{SiO}_2$ .

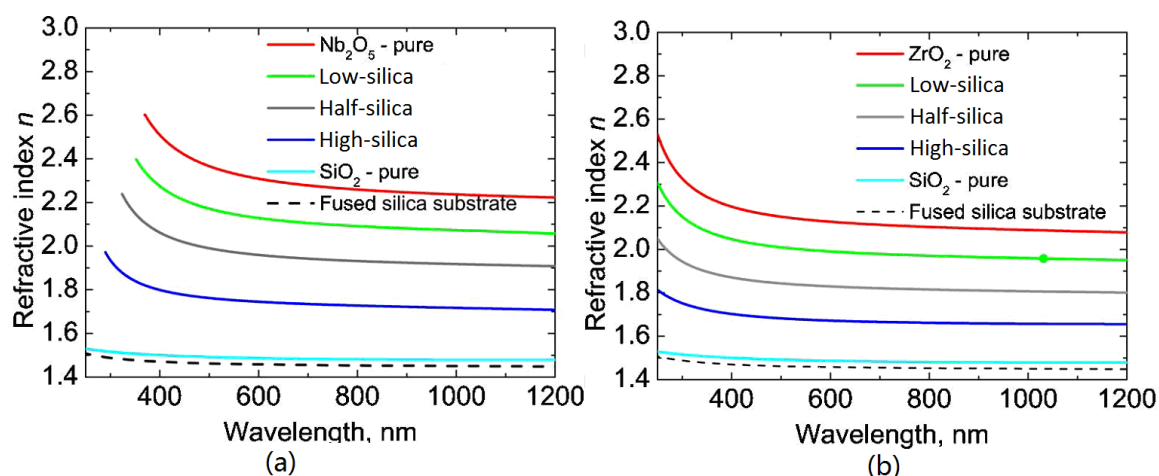


Figure 5-2 Indices de réfraction des mixtures de  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$

Les coefficients d'extinction  $k$  et d'absorption  $\alpha$  ont été déduits des spectres  $R$  et  $T$  à partir d'une loi de conservation de l'énergie en négligeant la diffusion:

$$R + A + T = 1 \quad (5-1)$$

où  $R$ ,  $A$  et  $T$  sont les coefficients de réflexion, absorption et transmission, respectivement. Puis la largeur de bande interdite est évaluée à partir des modèles décrits au chapitre 2, modèles de Tauc et de Cody ainsi que le modèle dérivé de l'équation de Urbach.

Les largeurs de bande interdite obtenues par les modèles de Tauc et de Cody sont similaires tandis que la dernière approche conduit à une valeur plus élevée. La méthode de détermination joue un rôle d'importance dans l'évaluation de la largeur de bande interdite. Mais quelle que soit l'approche, l'évolution de ces valeurs en fonction de la composition de la couche est la même, on observe une augmentation de la largeur de bande interdite lorsque la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$  augmente. Les résultats pour l'indice de réfraction, la fraction volumique et la largeur de bande interdite sont résumés dans le tableau 5-1 avec les autres propriétés physiques d'intérêt qui seront utilisées dans la suite.



Tableau 5-1. Résumé des propriétés physiques des mixtures de ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>

Sample	SiO <sub>2</sub> Volumetric fraction (%)	n <sub>1064</sub>	Thickness (nm)	Band gap (eV) E <sub>gT</sub> /E <sub>gU</sub>	Roughness (nm)	Atomic fraction (Zr/Nb:Si:O)	Stoichiometry deviation (%) (±2.5%)
Simple Oxides							
SiO <sub>2</sub>	-	1.48	1090	7.5/-	1.8	0:1:2	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2.23	717	3.46/3.92	1.3	1:0:2.45	-2
ZrO <sub>2</sub>	-	2.09	759	4.74/5.29	3.5	1:0:1.86	-6
Mixed Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>							
High-silica	66.4	1.71	939	3.94/4.80	1.4	1:1.69:5.51	-6
Half-silica	39.6	1.92	838	3.74/4.37	1.2	1:0.71:3.64	-7
Low-silica	20.6	2.07	773	3.61/4.18	1	1:0.28:2.72	-11
Mixed ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>							
High-silica	70.8	1.66	970	5.38/-	1.7	1:1.75:5.5	+1
Half-silica	47.7	1.81	885	5.18/5.99	1.7	1:0.74:3.53	-1
Low-silica	24.8	1.96	811	4.94/5.61	1.3	1:0.44:2.43	-15

### 5.3.2 Diffraction X

Une analyse de diffraction X (figure 5-3) indique une structure amorphe pour toutes les mixtures de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mais une structure polycristalline pour la seule couche de ZrO<sub>2</sub> pur. Certains de ces pics sont attribués à une structure cristalline monoclinique et tétragonale de ZrO<sub>2</sub>, tandis que d'autres correspondent à Zr<sub>2</sub>O et ZrO. Certains pics ne peuvent pas être identifiés. L'introduction d'une faible quantité de SiO<sub>2</sub> provoque une transition de la phase cristalline à une phase amorphe, observée également par Pord et al [91]. De plus, la taille de grain dans la couche de ZrO<sub>2</sub> peut être évaluée approximativement à l'aide de l'équation de Scherrer [118]:

$$d = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\delta \cdot \cos(\theta)} \quad (5-2)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de rayon X,  $\delta$  est la valeur FWHM du pic de diffraction, et  $\theta$  est l'angle qui correspond au pic. Des tailles de grain d'environ 12 à 21 nm sont obtenues aux différents pics.

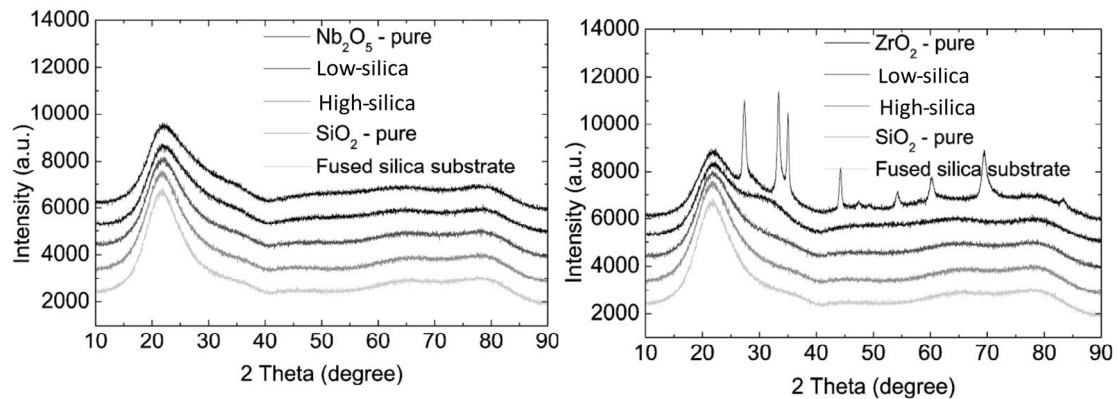


Figure 5-3 Spectre de diffraction X des mixtures de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de ZrO<sub>2</sub>.

### 5.3.3 AFM et Mesures de diffusion

La rugosité des échantillons a été mesurée à partir de différentes méthodes : mesures de diffusion résolue en angle (ARS), de diffusion totale intégrée (TIS), et par microscopie à force atomique AFM. Les résultats présentés dans la figure 5-4 montrent que les rugosités de tous les échantillons sont du même ordre de grandeur que celle du substrat sauf la couche de ZrO<sub>2</sub> pur qui présente une rugosité anormalement élevée probablement liée à la cristallinité de la couche observée en diffraction X.

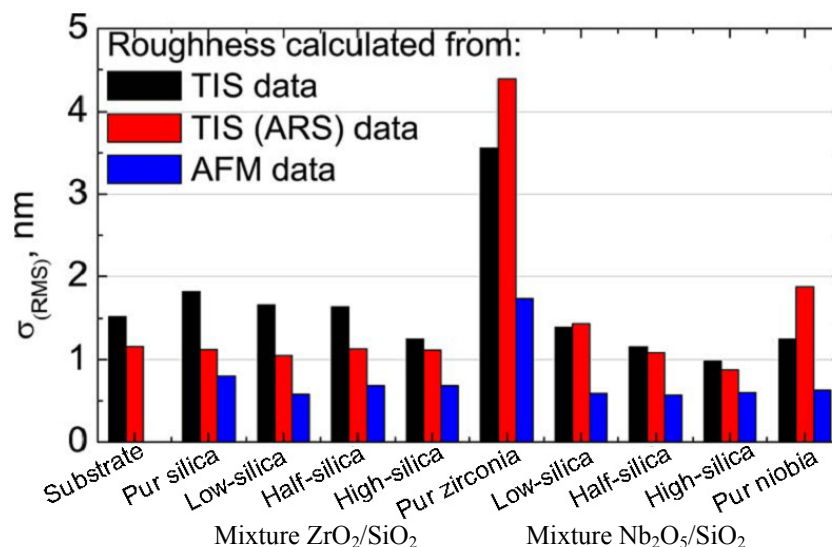


Figure 5-4 Comparaison des rugosités de surface obtenue par différentes méthodes.

### 5.3.4 Concentrations atomiques par RBS

Les concentrations atomiques de chaque mixture ont été déterminées par spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) avec un diamètre du faisceau incident de 1.5 mm. Les rapports entre les concentrations atomiques sont donnés dans le tableau 5-1. L'écart à la stœchiométrie peut être déduit simplement de la relation :

$$D_{ev} = \frac{\eta_{Or} - \eta_{od}}{\eta_{od}} \quad (5-3)$$

où  $\eta_{Or}$  et  $\eta_{Od}$  sont respectivement la concentration réelle de l'élément O et sa concentration dans le composé stœchiométrique. L'erreur relative sur cet écart est de 2.5%. Les déviations montrent que certaines des couches sont sous-stœchiométriques, en particulier les mixtures de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>. La couche de SiO<sub>2</sub> pur est bien stœchiométrique. Les écarts à la stœchiométrie sont de 2% et 6% respectivement pour les matériaux purs Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et ZrO<sub>2</sub>. Pour les mixtures, les écarts à la stœchiométrie augmentent avec la fraction volumique de matériau haut indice.

### **5.3.5 Mesures d'endommagement laser à 1064 nm**

#### **5.3.5.1 Procédure de test**

L'endommagement laser en régime nanoseconde a été étudié avec un laser Nd:YAG impulsif fonctionnant en régime nanoseconde (Quantel YG980, longueur d'onde 1064nm, taux de répétition de 10 Hz, durée d'impulsion efficace de 12ns). Le banc dédié à la mesure de tenue au flux est décrit au chapitre 2. Dans cette mesure un faisceau avec un diamètre de 25.4  $\mu\text{m}$  (à  $1/e^2$ ) est focalisé normalement à la face traitée de l'échantillon. Un faisceau de petit diamètre a été choisi pour être le plus proche possible des conditions "intrinsèques" c'est à dire pour éviter les endommagements initiés par des défauts de taille micrométrique comme par exemple des nodules. La détection des endommagements repose sur une observation par microscopie optique couplée à un algorithme de traitement d'images. La courbe de probabilité d'endommagement est obtenue en mode 1on1 avec 20 fluences différentes, 50 sites ont été testés pour chaque fluence. Le seuil d'endommagement est défini comme la fluence maximale donnant une probabilité d'endommagement nulle. Les seuils d'endommagement que nous rapportons sont alors représentatifs de ces conditions d'essai.

### 5.3.5.2 Seuils d'endommagement

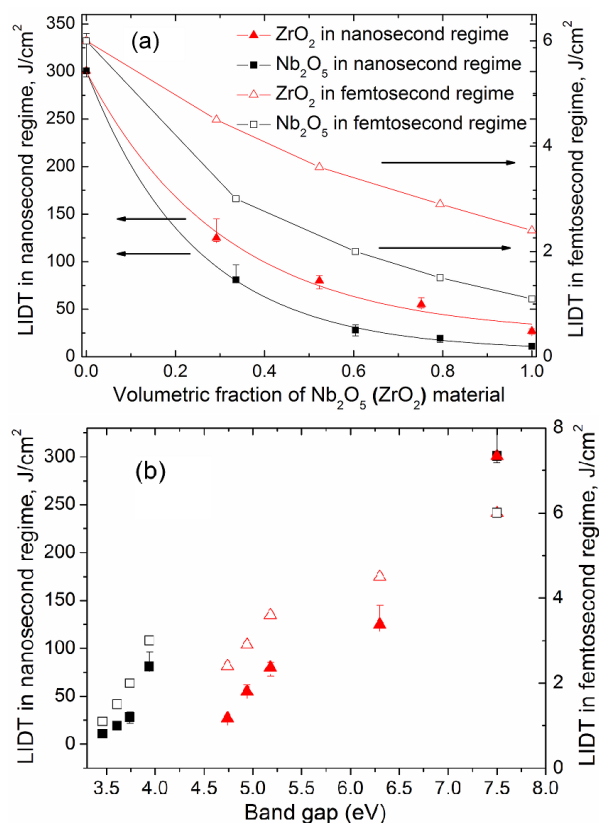


Figure 5-5. Seuils d'endommagement des mixtures Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. (a) Seuils d'endommagement à 1064 nm, 12 ns, mode *I-on-I* en fonction de la fraction volumique de matériau de haut indice (échelle de gauche, symboles pleins). Pour comparaison, nous avons tracé les valeurs du seuil à 530 fs, 1030 nm issues de réf. [43] (échelle de droite, symboles ouverts). Les courbes en traits continus sont tracées pour montrer les tendances d'évolution. (b) Seuils d'endommagement en fonction de la largeur de bande interdite avec les mêmes symboles et conventions.

Les résultats du seuil d'endommagement (1064 nm, 12 ns, *I-on-I*) sont présentés dans la figure 5-5. Les évolutions du seuil pour les deux ensembles de mixtures (ZrO<sub>2</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sont tracées en 5-5(a) en fonction de la fraction volumique du matériau de haut indice. Nous notons que la couche de SiO<sub>2</sub> pur a une meilleure performance en termes de tenue au flux. Nous observons que le mélange avec les matériaux haut indice (ZrO<sub>2</sub> ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) conduit à un seuil plus bas. Le seuil de SiO<sub>2</sub> pur peut atteindre 300 J/cm² tandis que celui de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur est 11 J/cm². La valeur du seuil assez élevée rapportée pour la couche de SiO<sub>2</sub> pur est liée à la dépendance de la taille du faisceau laser [119] qui est bien inférieure à 100 µm. La couche de ZrO<sub>2</sub> pur présente une meilleure tenue au flux que celle de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pur. Ceci est encore vrai pour les mixtures associées. Pour comparaison, nous avons tracé dans la même figure l'évolution du seuil d'endommagement en régime femtoseconde [120] qui montre un

comportement similaire. Dans la figure 5-5(b), nous avons tracé les valeurs du seuil en fonction de la largeur de bande interdite déterminée par le modèle de Tauc. Il apparaît clairement que le seuil dans le régime nanoseconde est lié à la largeur de bande interdite comme cela a été observé précédemment pour les impulsions subpicoseconde. Cela peut être surprenant si l'on considère que l'endommagement nanoseconde est initié par un défaut, ce qui est confirmé par le caractère probabiliste de nos mesures. Cependant, il est bien connu que la présence de défauts dans un matériau isolant peut être associée à des niveaux électroniques dans la bande interdite qui peuvent modifier la largeur de bande. Dans le cas d'une mixture d'oxyde, les précurseurs d'endommagement nanosecondes pourraient avoir ce genre de comportement. De plus nos mesures ont été effectuées avec un petit faisceau et dans ce cas les valeurs du seuil sont proches des seuils intrinsèques.

### 5.3.5.3 Courbes de probabilité

L'évolution des courbes de probabilité entre les mixtures est indiquée dans la figure 5-6. Les deux ensembles de courbes révèlent que les échantillons avec de hautes fractions de  $\text{SiO}_2$  sont plus stables et possèdent des probabilités d'endommagement plus faibles. Du coup quant à ces échantillons une fluence plus élevée est demandée afin d'atteindre une probabilité de 100%, par exemple, 60 J/cm<sup>2</sup> pour  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pur, 130 J/cm<sup>2</sup>, pour sa mixture " low-silica " et 170 J/cm<sup>2</sup> pour la mixture " half-silica ".

Les courbes expérimentales sont ajustées grâce à deux modèles décrits dans le chapitre 3, tout d'abord l'approche statistique, c'est à dire le calcul direct de la densité de précurseurs à partir des courbes de probabilité et en supposant une loi puissance pour la distribution des défauts, puis le modèle thermique basé sur l'absorption des initiateurs. Les résultats de l'ajustement, et en particulier les distributions de densités de défauts en fonction de la fluence seront discutés dans les parties suivantes.

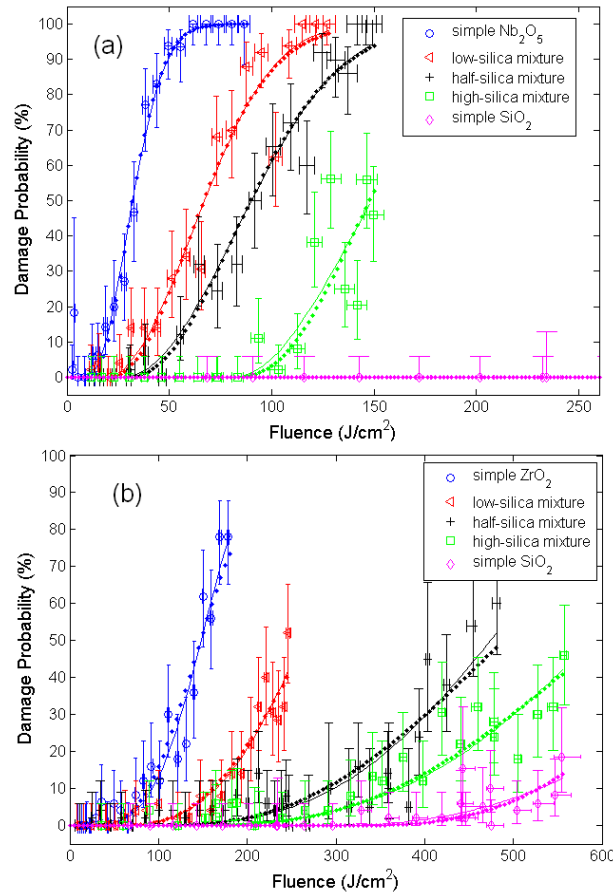


Figure 5-6 Comportement de la tenue au flux: (a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> ; (b) ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Les courbes de probabilité sont ajustées par l'approche statistique (ligne pointillée) et le modèle thermique (trait plein).

#### 5.3.5.4 Morphologies

Nous constatons que toutes les morphologies d'endommagement consistent en une région brûlée avec un point fondu au centre, ce qui est la conséquence de l'utilisation de petits diamètres de faisceau et montre que l'endommagement s'est initié sur un seul défaut de petite taille. Ce fait là garantit la faisabilité de l'évaluation de la densité de précurseurs à partir de la probabilité d'endommagement. Pour les échantillons de ZrO<sub>2</sub> et de ses mixtures, on observe une délamination dans la zone endommagée et un cratère sur la couche de ZrO<sub>2</sub>.

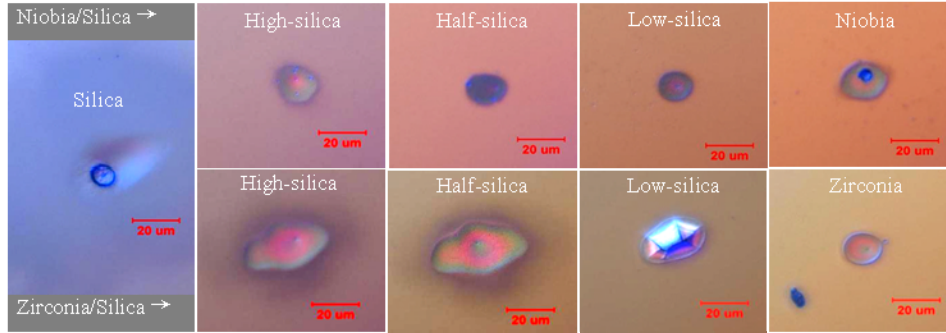


Figure 5-7 Morphologies d'endommagement pour 1064nm, 12ns avec un diamètre de 25.4 µm pris à  $1/e^2$ : (haut)  $Nb_2O_5/SiO_2$  ; (bas)  $ZrO_2/SiO_2$ .

### 5.3.5.5 Densité de précurseurs en fonction de la fluence

Le procédé de dépôt d'oxydes avec deux cibles métalliques sous une pression partielle réactive peut conduire à des défauts dans les couches qui agissent comme des initiateurs d'endommagement et diminuent la tenue au flux. La distribution de la densité de défauts initiateurs en fonction de la fluence est un autre paramètre qu'il est important de quantifier pour mieux comprendre les mécanismes de l'endommagement dans les mixtures et obtenir des informations sur la nature des défauts. Elle peut être calculée de deux façons à partir de l'ajustement des courbes de probabilité par les modèles présentés au chapitre 3 : soit à partir de l'approche statistique en supposant une distribution des précurseurs en fonction de la fluence de type loi de puissance, soit à partir du modèle thermique.

Le calcul direct de la densité de précurseurs à partir des courbes de probabilité et en supposant une loi puissance pour la distribution des défauts ne nécessite aucune hypothèse sur la nature des défauts. Il n'en est pas de même du modèle thermique dont nous verrons qu'il présente l'avantage de fournir en outre des informations sur la nature des défauts. Mais de ce fait de nombreux paramètres liés aux défauts et à la couche interviennent dans le modèle thermique, que nous devons préciser.

#### α. Défauts potentiels

Les mesures des concentrations atomiques des couches par RBS indiquent une oxydation incomplète des couches (tableau 5-1). De ce fait, des particules métalliques (provenant de la cible métallique) et des clusters d'oxyde sous-stœchiométriques peuvent être considérés comme des sources d'absorption raisonnables dans les couches, donc des initiateurs d'endommagement. Nous considérons ensuite ces deux types de défauts possibles et les représentons à partir de leur indice complexe. Nous essayons d'estimer par le modèle thermique si ces défauts peuvent être responsables de dommages, et ce que devrait être alors leur taille et leur absorption.

## **β. Méthode d'ajustement**

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3, les paramètres qui interviennent dans le modèle thermique peuvent être liés au défaut, tels que l'indice complexe et la distribution en taille des défauts, la masse volumique et la capacité calorifique, ou liés à la couche, comme l'indice de réfraction, la conductivité thermique et la température critique. Puisque la plupart de ces paramètres sont inconnus ou mal connus, nous supposons premièrement que les défauts dans les matériaux simples et leurs mixtures possèdent les mêmes caractéristiques (indice complexe, distribution en fonction de la taille) dépendantes de la méthode et des conditions de dépôt. Deuxièmement, nous définissons une conductivité thermique identique pour toutes les couches, sa valeur est prise égale à  $1.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  qui est entre la valeur de  $\text{SiO}_2$  ( $1.4 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  à  $273 \text{ K}$ ) et celle de  $\text{ZrO}_2$  ( $2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  à  $373 \text{ K}$  [121]). L'influence de la conductivité thermique sur l'ajustement des courbes de probabilité sera discutée plus loin. De plus, il a été prouvé dans le chapitre 3 que la masse volumique et la capacité calorifique du défaut ont des influences négligeables dans leurs domaines de variation, du coup leurs valeurs sont fixées à respectivement  $8570 \text{ kg/m}^3$  et  $265 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  lors de l'ajustement des courbes de probabilité.

Avec les hypothèses ci-dessus, nous sommes capables d'évaluer la température critique de chaque échantillon à partir de sa valeur de seuil d'endommagement. Nous notons dans la figure 5-5 une grande différence entre les seuils des matériaux purs, par exemple,  $300 \text{ J/cm}^2$  pour  $\text{SiO}_2$  pur et  $10.9 \text{ J/cm}^2$  pour  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pur. Pour avoir une telle dynamique sur les seuils avec le même défaut pour toutes les couches, son absorptivité doit être élevée. Nous avons vu dans la figure 3-15 qu'une forte valeur de  $n''$  (supérieure à 1.5) était nécessaire. Ce sont donc des défauts présentant une absorption à caractère métallique qui sont responsables de l'initiation de l'endommagement dans les mixtures  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . Un excellent ajustement de toutes les courbes de probabilité pour tous les oxydes purs et leurs mixtures peut être obtenu avec un défaut que nous qualifierons de type métallique caractérisé par son indice complexe de  $0.3+6\cdot i$  et dont les tailles sont inférieures à  $18 \text{ nm}$ . Les températures critiques sont obtenues d'après ce type de précurseur.

## **γ. Distribution des densités de précurseurs calculées**

Les ajustements des courbes de probabilité avec les deux modèles sont faits selon la méthode des moindres carrés et la qualité de l'ajustement est évaluée par la somme des écarts quadratiques moyens  $S$ , comme indiqué par la suite.



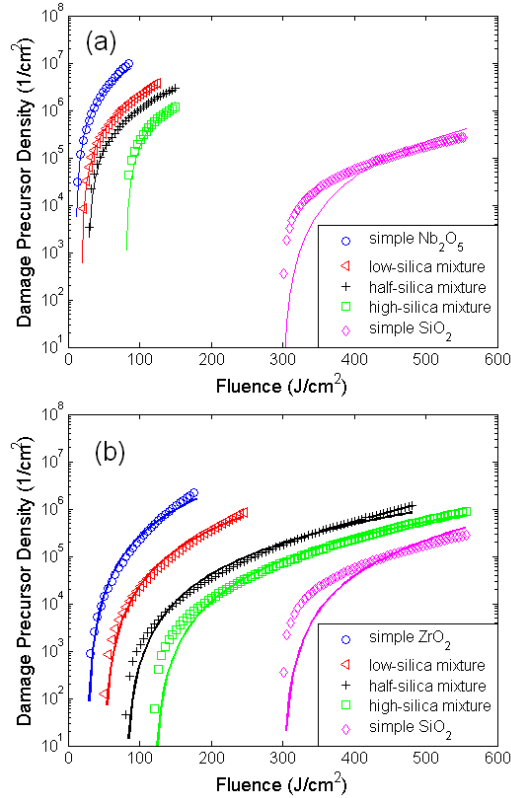


Figure 5-8. Répartitions des densités de précurseurs en fonction de la fluence pour les deux ensembles de mixtures obtenues par l'approche statistique (trait plein) et par le modèle thermique (symboles): (a) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> ; (b) ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Les résultats de l'ajustement des courbes de probabilité d'endommagement par l'approche statistique (ligne pointillée) et par le modèle thermique (trait plein) sont présentés dans la figure 5-6. Les courbes ajustées par les deux méthodes se superposent quasiment avec une valeur de  $S$  de  $3.0 \times 10^{-3}$  pour l'approche statistique et de  $2.7 \times 10^{-3}$  pour le modèle thermique. De plus, les courbes ajustées montrent un bon accord avec les courbes expérimentales.

Les densités de précurseurs estimées par les deux modèles sont présentées pour tous les échantillons sur la figure 5-8. Les résultats de ces deux méthodes sont très proches. La discordance pour l'échantillon SiO<sub>2</sub> pur peut être attribuée à l'absence de données dans la zone de grande probabilité. Pour chaque échantillon, la distribution de défauts commence au seuil d'endommagement de l'échantillon, nous constatons une augmentation rapide pour les fluences proches du seuil et cette augmentation ralentit pour les fluences plus élevées.

Les densités de précurseurs partent de 0 au seuil et montent jusqu'à  $10^7/\text{cm}^2$  pour la fluence correspondant à une probabilité d'endommagement de 100%. Ces ordres de grandeur sont comparables à ceux donnés par Laurence et al sur la surface de la silice fondue à des fluences élevées [64]. L'augmentation de la fraction volumique de SiO<sub>2</sub> induit un décalage de la courbe vers les fluences élevées. Les densités de précurseurs

sont plus petites dans les couches de mixtures de  $\text{ZrO}_2$ , que dans celles de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 5.3.5.6 Température critique

Les températures critiques pour chaque échantillon sont calculées à partir des valeurs de seuil d'endommagement. La température critique peut être déduite d'après l'Eq. (3-42) :

$$T_c = \alpha F_{th} \frac{R_{\max} [1 - \exp(-\frac{3k_m \tau}{\rho C R_{\max}^2})]}{4k_m \tau} \quad (5-4)$$

où  $\alpha$  est l'absorptivité de la particule,  $F_{th}$  est le seuil d'endommagement,  $R_{\max}$  est le rayon maximal de la particule,  $k_m$  est la conductivité thermique du matériau hôte,  $\rho$  et  $C$  sont la masse volumique et la capacité calorifique de la particule.

Les températures critiques des échantillons testés sont résumées en fonction de la largeur de bande interdite dans la figure 5-9. La température critique dépend ici de la largeur de bande interdite. Choisir la température critique comme unique paramètre d'ajustement du seuil pour toutes les mixtures revient à ramener la dépendance du seuil par rapport au gap à une dépendance de la température critique en fonction du gap. Le  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pur et ses mixtures avec des bandes interdites allant jusqu'à 3.94 eV ( $E_{gT}$ ), ont des températures critiques variant de 2000 à 5000 K. Quant à l'ensemble des échantillons  $\text{ZrO}_2$  avec des bandes interdites de 4.74 eV à 5.38 eV ( $E_{gT}$ ), les températures critiques se trouvent entre 3800 et 6700 K. La température critique de  $\text{SiO}_2$  simple avec une bande interdite de 7.54 eV est de 11000 K. Il est intéressant de comparer ces valeurs aux températures du plasma mesurées par Carr et al à 1064 nm, 3 ns pour plusieurs matériaux optiques de différentes bandes interdites (voir figure 5-9) [74]. La température du plasma dépend de la largeur de bande interdite du matériau ce qui peut être expliqué par le fait qu'il faut fournir une plus grande énergie pour libérer un électron dans un matériau de plus grand gap. Nous observons que les températures critiques des matériaux purs et leurs mixtures que nous avons déterminées sont cohérentes avec les températures du plasma, ce qui indiquerait que la température critique dans les mixtures étudiées peut être liée à la température du plasma.

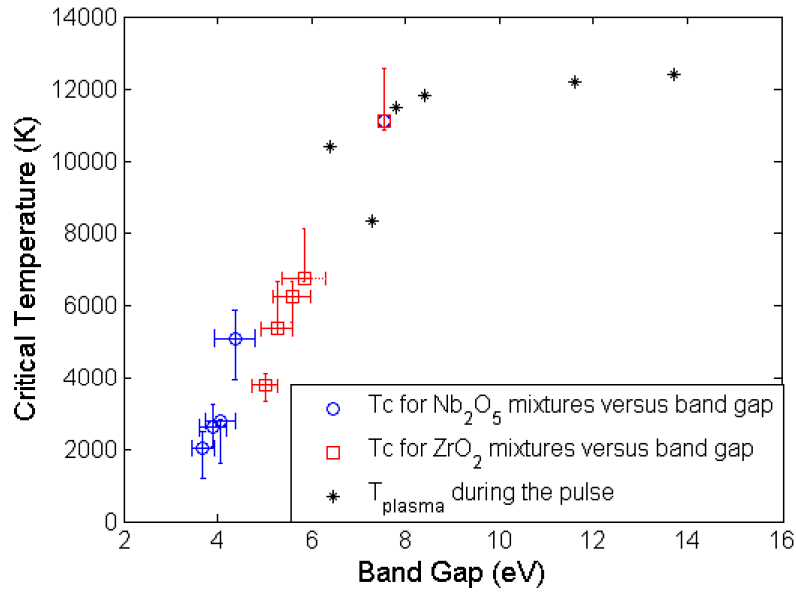


Figure 5-9 Températures critiques extraites par l'ajustement et comparaison avec les températures du plasma mesurées dans la référence [74].

### 5.3.5.7 Influence de la conductivité thermique

Les résultats ci dessus ont été obtenus avec une conductivité thermique fixée arbitrairement à 1.5 W/(m·K). Or la conductivité thermique de ces couches est un paramètre fort mal connu, qui dépend des conditions de dépôt, et qui est en général plus faible que celle du matériau massif. Nous étudions donc l'influence de la conductivité thermique sur une large plage de 0.3 à 1.5 W/(m·K) correspondant à la gamme de variations possibles. Un nouvel ajustement est nécessaire mais toujours possible avec un seul type de défaut. Des températures critiques identiques peuvent être retrouvées par un ajustement raisonnable de la taille du défaut (figure 5-10-a) ou de son indice complexe. Nous donnons dans la figure 5-10 les évolutions de ces paramètres en fonction de la valeur de conductivité choisie.

L'évolution du rayon maximum du défaut est tracée dans la figure 5-10 (c) en fonction de la conductivité thermique, un exemple d'ajustement sur une courbe de probabilité est donné dans la figure 5-10(b) pour montrer la qualité de l'ajustement (qui est excellent pour tout le réseau de courbes).

Une conductivité thermique plus faible conduit à un défaut plus petit. De manière similaire un coefficient d'extinction peut aussi compenser l'effet de la diminution de la conductivité thermique (voir la figure 5-10-d). Quelle que soit la conductivité thermique, les défauts impliqués restent d'une petite taille et de forte capacité d'absorption.

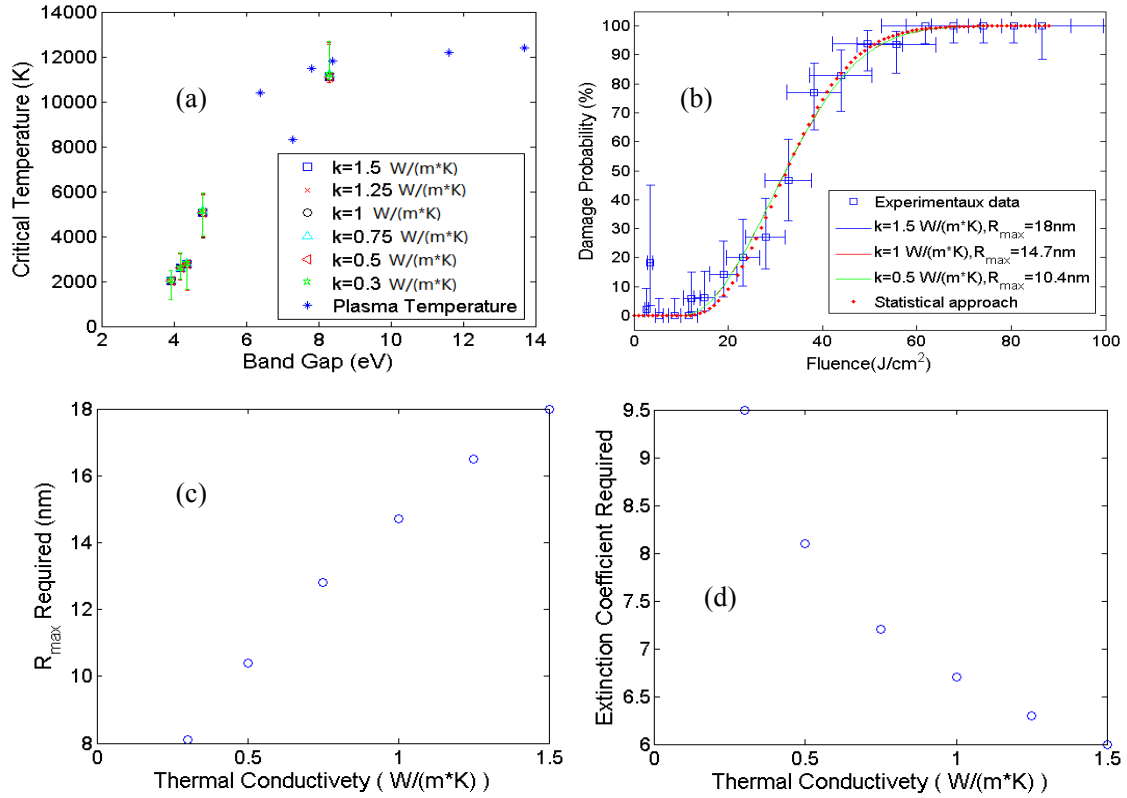


Figure 5-10 Evolution de l'ajustement en fonction de la conductivité thermique (a) Températures critiques calculées avec différentes conductivités thermiques et avec changement de la taille du défaut. (b) Courbes de probabilité ajustées avec différentes conductivités thermiques et changement de taille de défaut. (c) Changement de taille en fonction de la conductivité thermique. (d) Changement de coefficient d'extinction en fonction de la conductivité thermique.

### 5.3.5.8 Influence de la géométrie du défaut

Rappelons que l'absorptivité dépend de la géométrie du défaut et qu'un ellipsoïde dont le grand rayon est parallèle au champ électrique mène à une absorptivité plus élevée que celle du défaut sphérique. Un défaut de ce type est donc étudié en gardant le grand rayon et en réduisant les deux autres rayons. L'absorptivité et la température critique sont calculées par la méthode FEM en gardant constants tous les autres paramètres physiques utilisés dans le modèle thermique. Le grand rayon reste à 18 nm, les autres varient de 18 nm à 18/8 nm. Nous constatons sur la figure 5-12 qu'un maximum d'absorptivité apparaît au rayon  $a$  de 9 nm qui est 10 fois la valeur de l'absorptivité du défaut sphérique. La température critique indiquée dans la même figure est de 2020 K pour le défaut sphérique, valeur cohérente avec la valeur d'ajustement calculée précédemment (2160 K) par le modèle thermique. Elle monte à 13500 K dans le cas d'une particule allongée de grand rayon  $a$  9 nm. Pour un rayon  $a$  de 4.5 nm, la température critique associée à la particule est quand même plus de 5000 K. Ce fait nous indique que les courbes de probabilité d'endommagement

peuvent être expliquées à partir de particules anisotropes de taille bien plus petite que celle prévue par l'ajustement en prenant en compte des particules sphériques, tout en conservant des températures critiques du même ordre de grandeur.

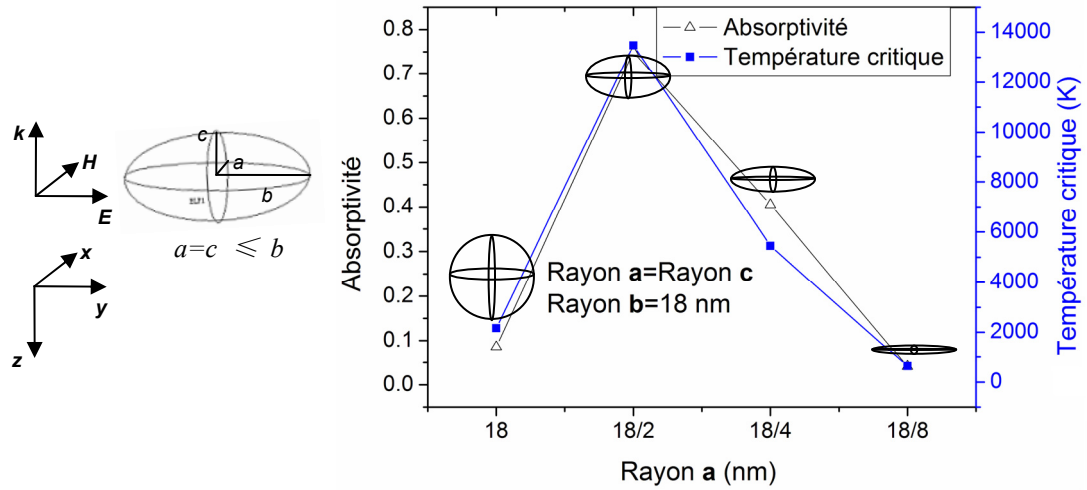


Figure 5-11 Absorptivité et température critique d'un défaut métallique ( $n_{\text{complex}}=0.3+6\cdot i$ ) de formes sphérique et elliptique inséré dans la couche de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sous une fluence d'irradiation de  $11 \text{ J/cm}^2$  (seuil de la couche de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

## 5.4 Mixtures $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

### 5.4.1 Caractérisation non-destructive

#### 5.4.1.1 Analyse de la composition

Les compositions des mixtures sont analysées par XPS. Les concentrations atomiques des trois éléments Sc, Si et O sont extraites des spectres XPS et données dans la figure 5-12. La fraction atomique de Sc avec l'unité A% est tracée (ligne noire) en fonction de la position sur la cible. En tenant compte du fait qu'une molécule de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  est constituée de deux atomes de Sc et de trois atomes d'oxygène alors qu'une molécule de  $\text{SiO}_2$  est constituée d'un Si et deux atomes d'oxygène, la composition moléculaire peut être calculée à partir de la fraction atomique des éléments métalliques dans chaque mixture (avec l'unité M%) (ligne rouge). De plus, le ratio d'oxydation mesuré (ligne verte) est comparé au ratio théorique calculé sur la base des compositions moléculaires (ligne bleue). Le résultat montre que lorsque la fraction de Sc est haute, le ratio d'oxydation est plus élevé que le ratio théorique, ce qui est cohérent avec le résultat trouvé pour les couches de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  pures [122].

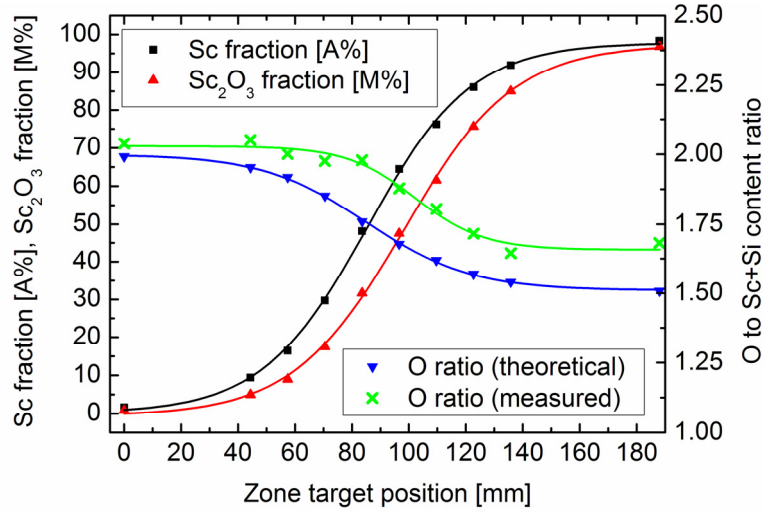


Figure 5-12 Fraction atomique de Sc (ligne noire) et fraction molaire de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (ligne rouge), ensemble avec le ratio d'oxydation mesuré (ligne verte) et le ratio d'oxydation théorique (ligne bleue).

#### 5.4.1.2 Mesures spectrophotométriques

Les indices de réfraction et les coefficients d'extinction pour les dix échantillons sont déterminés à partir de mesures de transmission et de réflexion effectuées avec un Perkin Elmer Lambda 900 et un spectrophotomètre DUV/VUV développé par le LZH [35]. La figure 5-13 montre les indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différents mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  en utilisant le logiciel SPEKTRUM [123]. Les indices de réfraction à 1064 nm sont donnés en fonction de la fraction élémentaire de Sc avec les tendances des courbes.

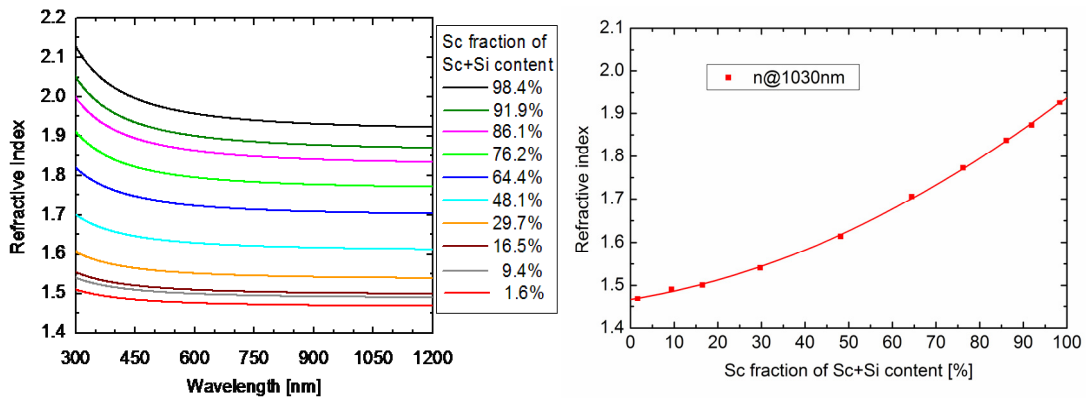


Figure 5-13 Indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour différentes mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Les largeurs de bande interdite des mixtures sont déterminées d'après la courbe d'absorption avec deux approches différentes décrites au chapitre 2, la première

correspondant à un seuil de coefficient d'absorption défini à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et la deuxième reposant sur le modèle de Tauc. Le résultat est présenté dans la figure 5-14, on note dans les deux courbes que la largeur de bande interdite décroît avec l'ajout de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . L'écart entre les deux modèles est inférieur à 3% ce qui est pris comme l'erreur d'évaluation de la largeur de bande interdite.

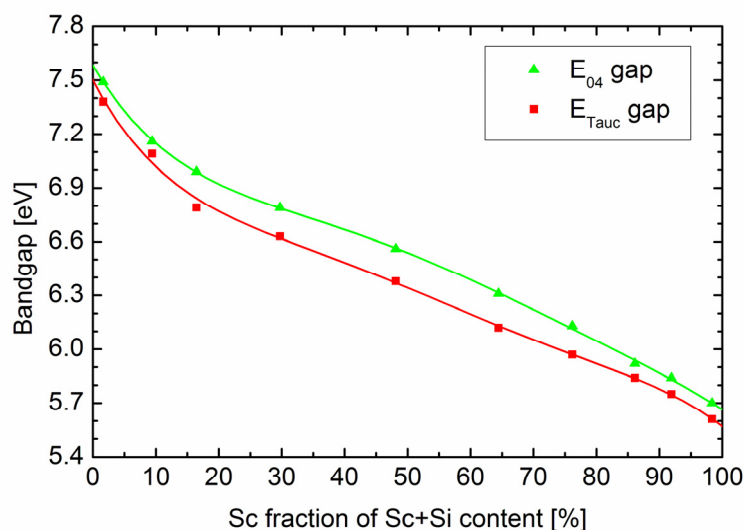


Figure 5-14 Comparaison des largeurs de bande interdite des mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$   $E_{04}$  (triangle vert) et  $E_{Tauc}$  (carré rouge) évaluées par deux méthodes avec les courbes de tendance.

#### 5.4.1.3 Analyse structurelle

Quatre des dix échantillons sont choisis pour l'étude de la structure des couches par diffraction de rayons X en utilisant un instrument PANalytical X'Pert PRO MRD. Les spectres sont montrés dans la figure 5-15. Le pic à  $22^\circ$  est le même que celui vu dans les résultats de couches de  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (voir figure 5-3) qui correspond au matériau de  $\text{SiO}_2$  dans le substrat de silice fondue. Les couches de  $\text{SiO}_2$  pur et les deux couches mixtes présentent une structure amorphe, tandis qu'une faible cristallinité de la couche de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  pur est montrée par un faible pic à  $32^\circ$ .

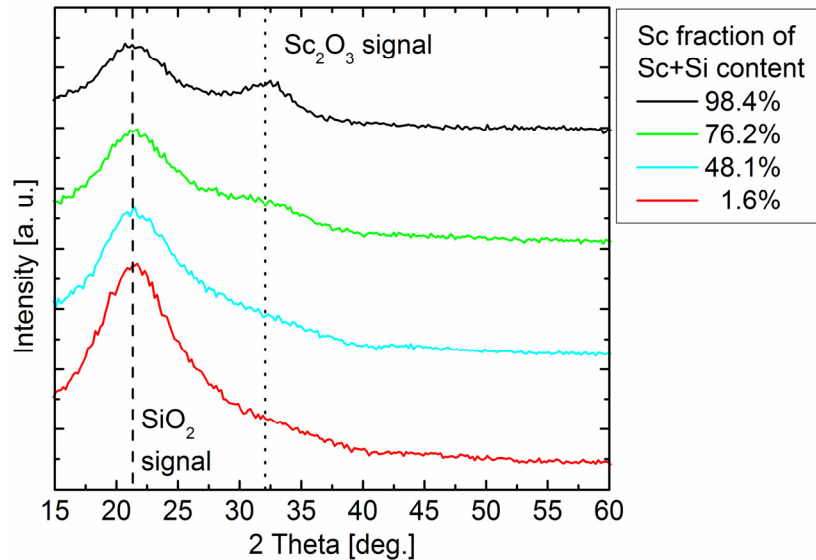


Figure 5-15 Spectres de diffraction X des mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , comprenant deux couches pures et deux couches mixtes choisies.

## 5.4.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm

La mesure de tenue au flux à 1064 nm est effectuée exactement comme pour les mixtures de  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . L'effet de la taille du faisceau est étudié pour deux tailles de faisceaux de diamètres 72  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ .

### 5.4.2.1 Seuil d'endommagement

Les seuils mesurés à 1064 nm sont montrés dans la figure 5-16 en fonction de la largeur de bande interdite (a) et en fonction de la fraction atomique de Sc (b). Les points d'intérêt suivants sont remarqués :

- la liaison entre le seuil et la largeur de bande interdite est évident, le seuil monte avec la croissance de la fraction atomique de Si ;
- une discontinuité du seuil est observée entre les échantillons de largeur de bande interdite 6.5eV et 6.8eV; les seuils sont comparables pour les couches de gap supérieur à 6.7 eV [partie droite de la figure (a)], i.e. celles ayant les fractions atomiques de Sc inférieures à 40% [partie gauche de la figure (b)] ;
- les seuils mesurés avec un faisceau de diamètre 50  $\mu\text{m}$  sont plus élevés que les seuils avec un faisceau de 72  $\mu\text{m}$ .



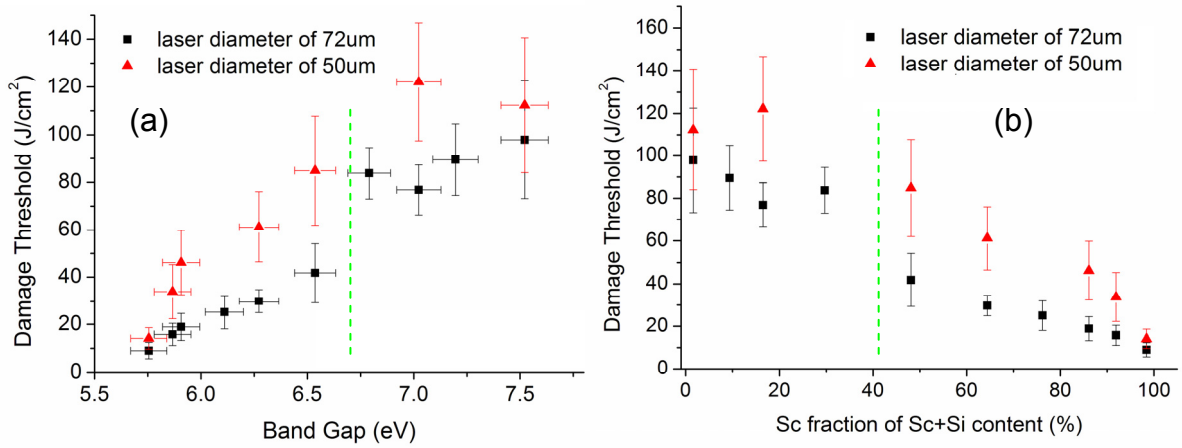


Figure 5-16 Seuils d'endommagement en fonction de la largeur de bande interdite (a) et de la fraction atomique de Sc (b).

Les courbes de probabilité mesurées à 1064 nm avec deux tailles de faisceau sont tracées avec les barres d'erreur dans la figure 5-17. Le résultat présente la même évolution des courbes pour les deux tailles de faisceau, l'augmentation de la fraction atomique de SiO<sub>2</sub> conduit à une meilleure tenue au flux notamment aux fortes fluences, comme nous l'avons vu dans les résultats de mixtures ZrO<sub>2</sub> et de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

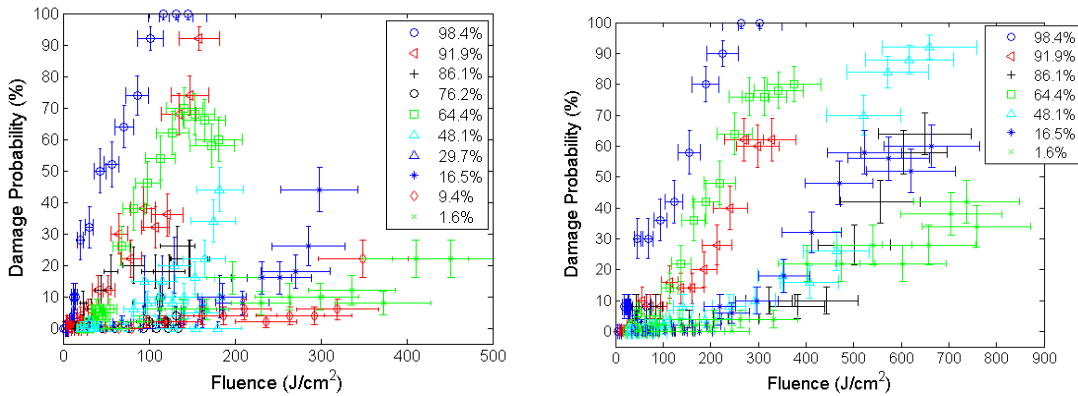


Figure 5-17 Probabilités d'endommagement en fonction de la fluence mesurées avec un diamètre de faisceau de 72 μm (à gauche) et de 50 μm (à droite).

#### 5.4.2.2 Morphologies

Les morphologies d'endommagement sont acquises par le microscope Nomarski aux trois niveaux de fluence, près du seuil, 2 fois le seuil et 3 fois le seuil. Les endommagements provoqués au premier niveau de fluence donnent peu de différence entre les mixtures, nous ne constatons qu'un petit point dans la zone irradiée. Au deuxième niveau, nous voyons dans les 5 échantillons en haut que les morphologies consistent en un où plusieurs points fondus. C'est encore vrai pour la mixture de 48%

de Sc. Cependant dans la mixture de 16.5%, ce point devient petit et dans la mixture de 9.4% et de SiO<sub>2</sub> pur ces points sont à peine détectables. Au troisième niveau les échantillons avec une fraction de Sc au dessus de 48% montrent des morphologies avec des bords fondus, les autres présentent des zones modifiées mais sans avoir fondu avec un ou plusieurs points au centre. Ce résultat correspond au comportement du seuil qui nous indique qu'un ajout de moins de 40% de Sc change très peu la valeur du seuil, alors qu'un ajout additionnel de Sc conduit à une décroissance du seuil d'endommagement.

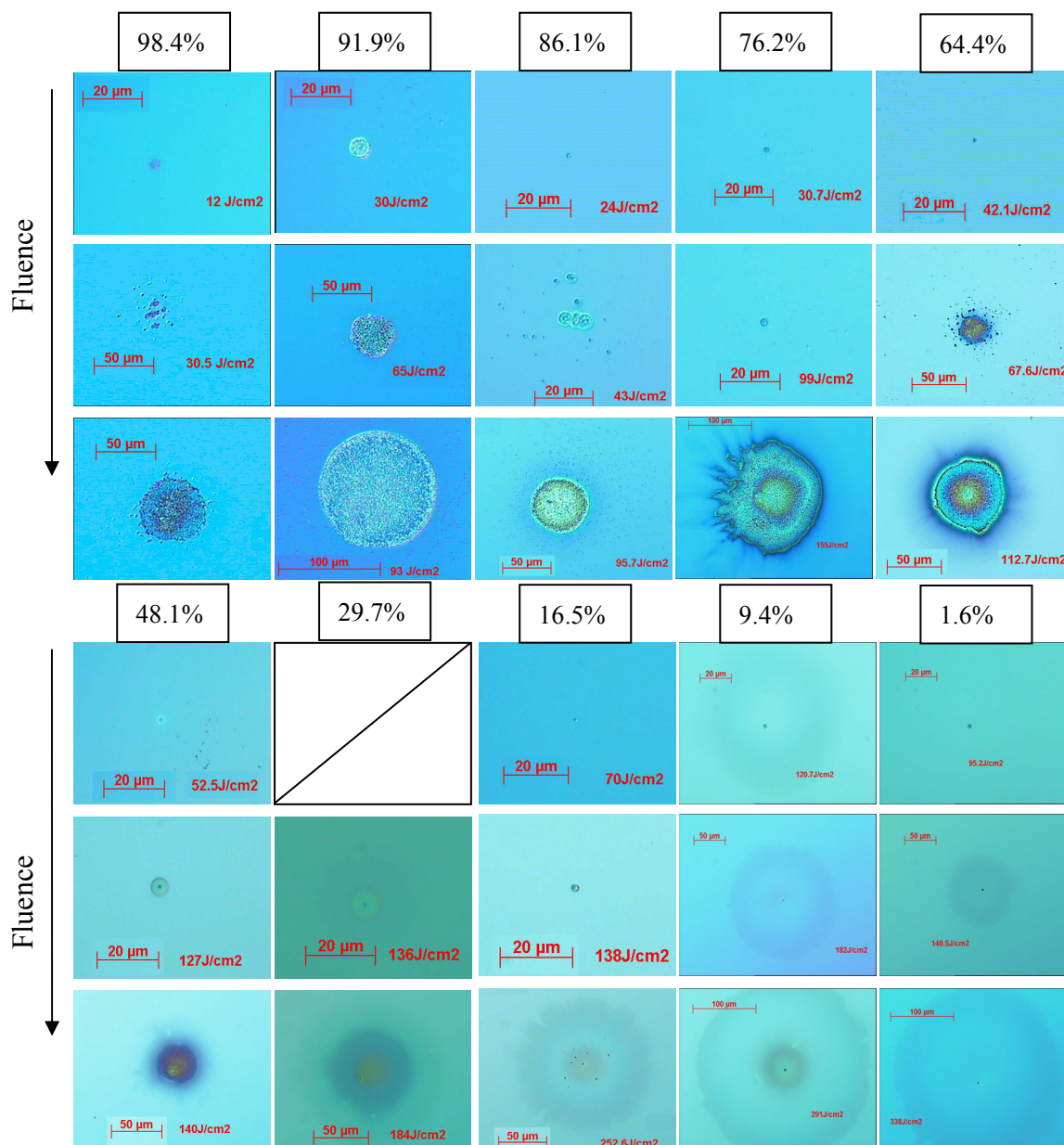


Figure 5-18 Morphologies d'endommagement acquies sous Nomarski. Les endommagements sont provoqués sous un laser 1064 nm, 12 ns avec une taille de 72  $\mu\text{m}$ .

### 5.4.2.3 Distribution de densité de précurseurs

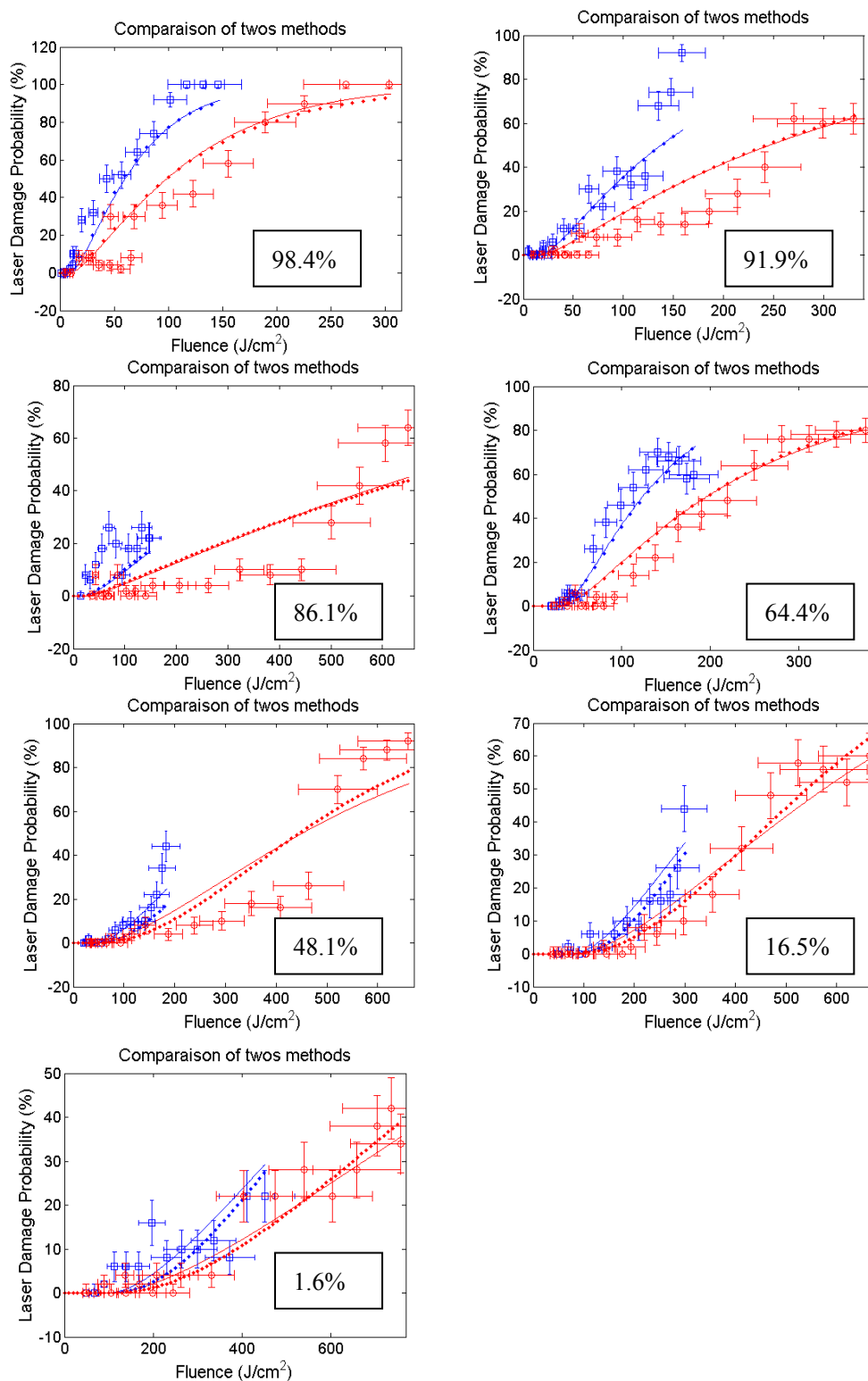


Figure 5-19 Données expérimentales des mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  mesurées pour deux diamètres de faisceau, 72  $\mu\text{m}$  (bleu) et 50  $\mu\text{m}$  (rouge). Les courbes de probabilités sont ajustées par deux méthodes, l'approche statistique (points) et le modèle thermique (ligne).

La même stratégie d'ajustement que nous avons employée pour les mixtures de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  est reprise dans cette étude des mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Compte tenu des courbes mesurées pour les deux tailles de faisceau, les résultats seront plus rigoureux.

Sept des dix échantillons ont été choisis pour être mesurés avec les deux tailles de faisceau, les ajustements des courbes de probabilité sont montrés dans la figure 5-19. Pour la plupart des échantillons, les courbes ajustées par les deux modèles sont superposées ou très proches avec des qualités d'ajustements similaires. L'influence de la taille du faisceau est plutôt bien décrite par le modèle, qui suppose que la probabilité d'endommagement est celle d'avoir un défaut sous le faisceau. Les courbes ajustées reflètent bien les évolutions de la probabilité d'endommagement sauf les mixtures de 48.1% Sc et de 86.1% Sc, où les probabilités restent petites au début et croissent brusquement aux fortes fluences. Ce comportement nous indique la possibilité d'avoir plus d'un type de défaut ce qui est souvent constaté dans les couches de matériaux purs [124].

Les densités de précurseurs déduites de l'ajustement des courbes sont tracées en fonction de la fluence sur la figure 5-20. La courbe de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  est la plus haute correspondant à une densité de précurseurs la plus grande. Les densités montent jusqu'à  $4 \times 10^5 / \text{cm}^2$  ce qui est bien plus bas que celles que nous avons vues dans le résultat de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . La densité décroît lors de l'ajout de  $\text{SiO}_2$ . Le comportement anormal de la mixture 86.1% de Sc est lié au désaccord entre l'ajustement et les données expérimentales des courbes de probabilité.

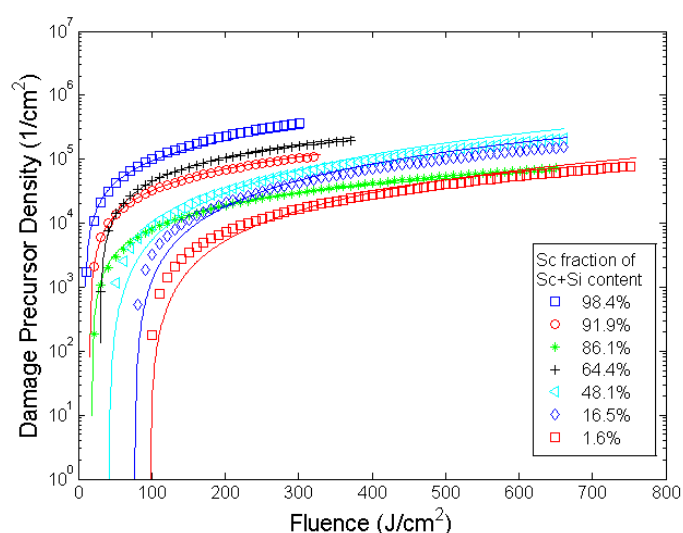


Figure 5-20 Densités des précurseurs dans les mixtures  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  obtenues par l'approche statistique (trait plein) et le modèle thermique (symboles).

#### 5.4.2.4 Température critique et la nature de défaut

Les températures critiques sont calculées en supposant que les endommagements

sont tous initiés par le même type de défaut métallique que nous avons défini pour l'étude des mixtures  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . Nous considérons que les défauts sont de petite taille et de forte absorption. Pour les mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , nous avons défini un défaut métallique avec un indice complexe de  $0.3+4\cdot i$  et un rayon maximum de 8.5 nm, les températures critiques sont calculées avec une conductivité thermique des couches fixée à  $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  pour tous les échantillons. Une dépendance de la température critique en fonction de la largeur de bande interdite peut être constatée dans la figure 5-9.

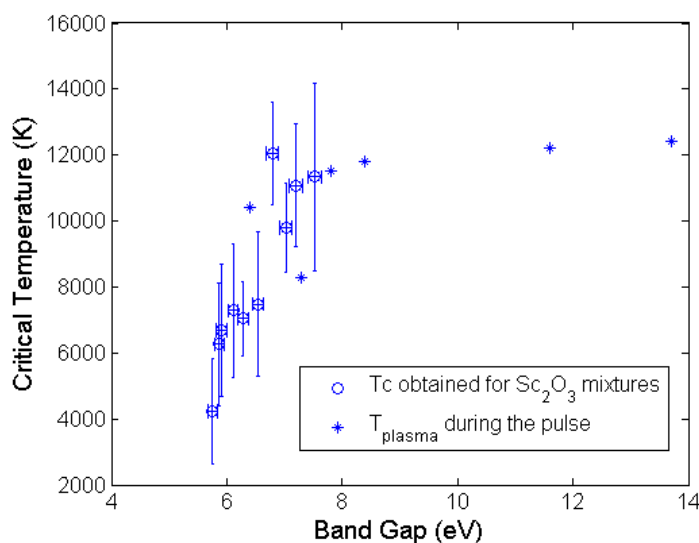


Figure 5-21 Températures critiques pour les mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  associées au défaut métallique d'indice complexe  $0.3+4\cdot i$  et de diamètre 17 nm.

## 5.5 Mixtures $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$

### 5.5.1 Caractérisation non-destructive

Les compositions des mixtures  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  sont déterminées par l'analyse XPS; la fraction de Hf obtenue varie de 2% pour la couche de  $\text{SiO}_2$  pur à 100% pour la couche de  $\text{HfO}_2$  pur. Les indices de réfraction sont mesurés par spectrophotométrie dans une large bande; nous nous intéressons aux valeurs à 1064 nm qui sont tracées dans la figure 5-22 en fonction de la fraction atomique de Hf.

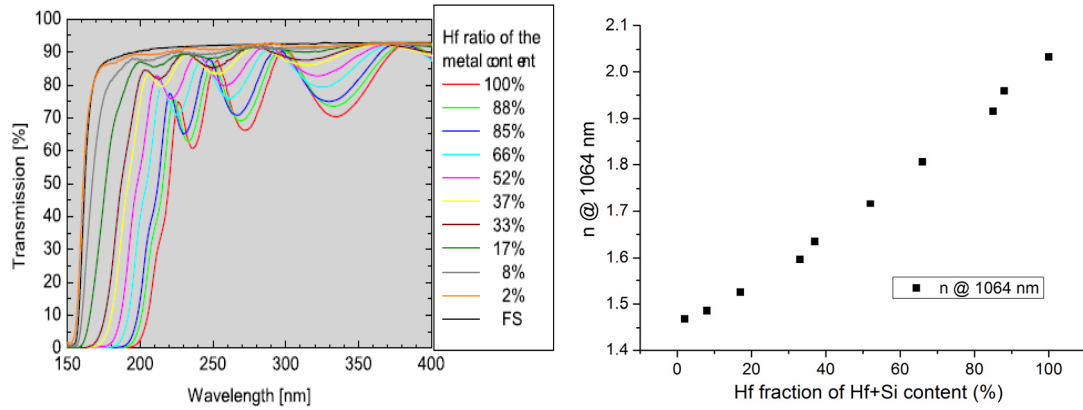


Figure 5-22 Spectre de transmission mesuré et indices de réfraction pour différentes mixtures de HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Les largeurs de bande interdite déterminées par le modèle de Tauc sont tracées en fonction de la fraction de Hf avec un écart-type de 3% dans la figure 5-23. Une décroissance évidente est constatée au début de la courbe, les changements de la largeur de bande interdite sont plus faibles lorsque les fractions de Hf dépassent 30%. Ce résultat est cohérent avec ce que nous avons vu sur les mixtures de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> dans la figure 5-14.

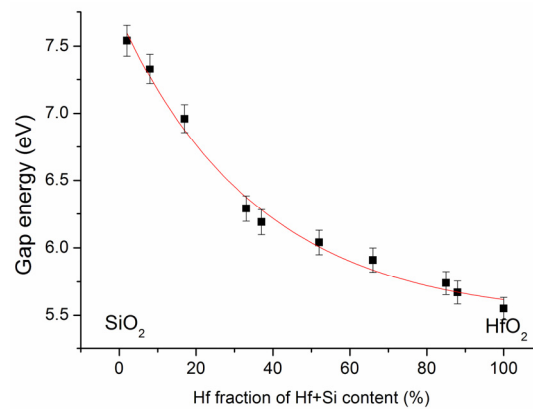


Figure 5-23 Largeurs de bande interdite  $E_{Tauc}$  des mixtures de HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> déterminées par le modèle de Tauc.

## 5.5.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm

Comme dans l'étude de mixtures de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, la mesure de tenue au flux de mixtures de HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> est effectuée pour deux tailles de faisceau, 86  $\mu$ m et 50  $\mu$ m de diamètre. La procédure de la mesure à 1064 nm a été décrite dans la partie 5.2.2.1.

### 5.5.2.1 Seuils d'endommagement

La figure 5-24 montre les seuils d'endommagement mesurés à 1064 nm. Nous les



traçons en fonction de la largeur de bande interdite et de la fraction de Hf. Les seuils mesurés pour la taille de faisceau de 50  $\mu\text{m}$  sont comparables pour les différents échantillons avec une variation dans la gamme de 11  $\text{J}/\text{cm}^2$  à 21  $\text{J}/\text{cm}^2$ . La taille de faisceau de 86  $\mu\text{m}$  mène à une croissance de seuil pour les échantillons dont les largeurs de bande interdite sont inférieures à 6.2 eV, valeur au delà de laquelle les seuils correspondants sont comparables; cela est un autre point cohérent avec ce que nous avons obtenu sur les mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  dans la figure 5-16. L'effet de la taille de faisceau sur le seuil d'endommagement est faible pour ces échantillons car les valeurs se chevauchent du fait des barres d'erreur.

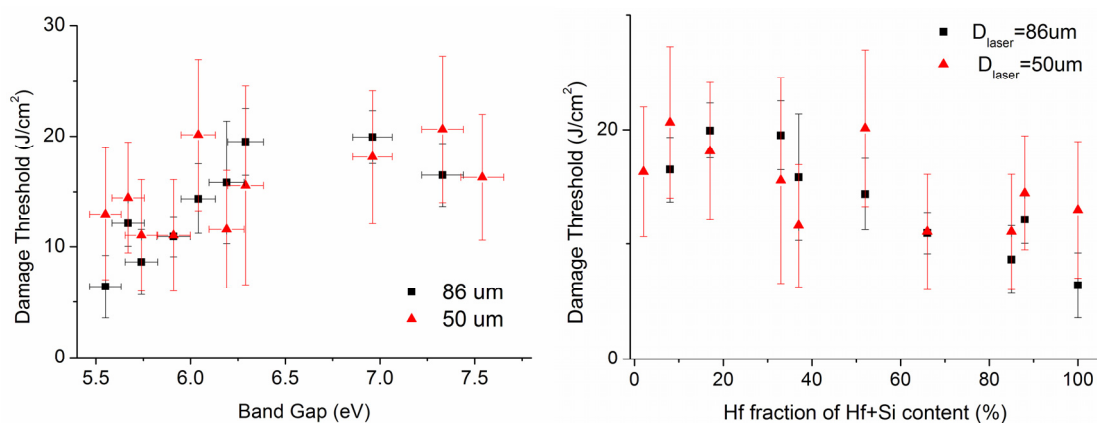


Figure 5-24 Seuils d'endommagement à 1064 nm en fonction de la largeur de bande interdite (a) et de la fraction de Hf (b).

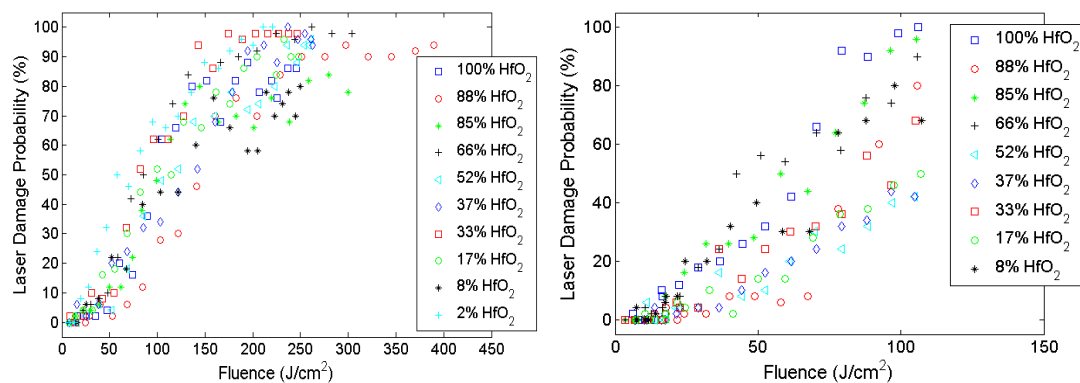


Figure 5-25 Probabilités d'endommagement en fonction de la fluence mesurées pour un diamètre de faisceau de 50  $\mu\text{m}$  (à gauche) et de 86  $\mu\text{m}$  (à droite).

Les probabilités mesurées pour deux tailles de faisceau sont présentées en fonction de la fluence dans la figure 5-25. On obtient des résultats similaires pour les deux tailles de faisceau. Dans la figure à gauche, les données expérimentales s'entrecroisent, l'effet de l'ajout de  $\text{SiO}_2$  dans la couche de  $\text{HfO}_2$  n'est pas évident.

### 5.5.2.2 Morphologies d'endommagement

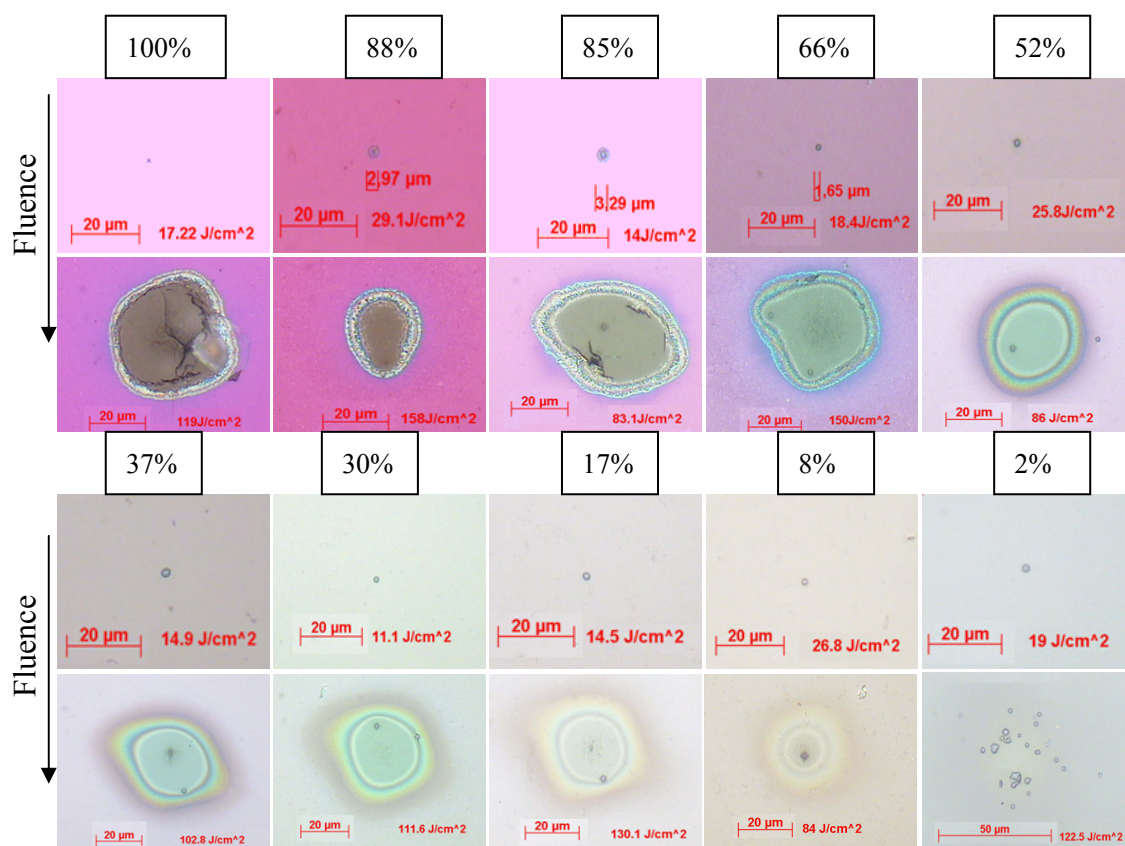


Figure 5-26 Morphologies d'endommagement (microscope Nomarski). Les endommagements sont provoqués par un laser 1064 nm, 12 ns avec un diamètre de faisceau de 50 μm.

Les morphologies d'endommagement par un laser 1064 nm sont présentées dans la figure 5-26, acquises sous une fluence près du seuil et une autre fluence environ égale à cinq fois le seuil. Nous notons que toutes les morphologies d'endommagement sous une fluence près du seuil consistent un petit point fondu dans la zone irradiée. Par contre, une forte fluence conduit à un décollement de la couche dans les échantillons dont la fraction de Hf dépasse 60%. Dans une gamme de fraction de Hf entre 52% et 8%, les couches irradiées à 1064 nm sont brûlées mais ne présentent pas de décollement. La couche de SiO<sub>2</sub> pur donne une morphologie complètement différente à 1064 nm, une dizaine de points isolés apparaissent dans la zone irradiée. Le changement de morphologie par un petit ajout de HfO<sub>2</sub> peut être lié à la rapide décroissance du gap observée dans la figure 5-23.



### 5.5.2.3 Densité de précurseurs

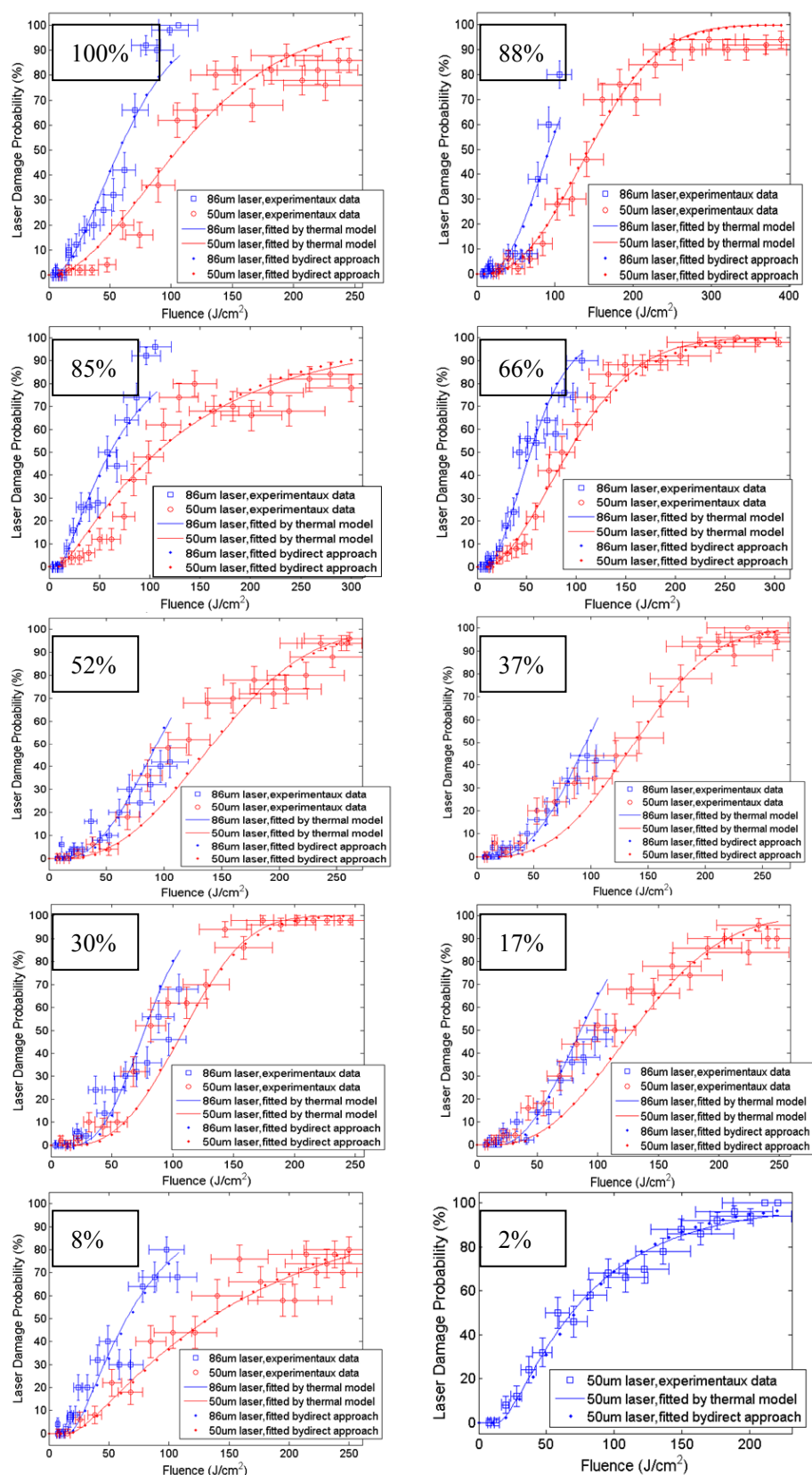


Figure 5-27 Courbes de probabilités des mixtures de HfO<sub>2</sub> mesurées pour deux diamètres de faisceau, 86  $\mu m$  (bleu) et 50  $\mu m$  (rouge). Les courbes sont ajustées par deux méthodes, l'approche statistique (point) et le modèle thermique (ligne).

Les courbes de probabilités sont traitées de la même façon que précédemment. Les résultats d'ajustement des courbes de probabilité sont montrés dans la figure 5-27. Les courbes ajustées sont en accord avec les résultats expérimentaux pour tous les échantillons et pour les deux tailles de faisceau. A partir des courbes ajustées, les densités de précurseurs sont déduites et présentées dans la figure 5-28 en fonction de la fluence. A une fluence de  $250 \text{ J/cm}^2$ , les densités de précurseurs varient de  $10^5$  à  $2 \times 10^6 / \text{cm}^2$ , ce qui est plus grand que les densités observées dans les mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (voir figure 5-20) mais comparable à celles des mixtures  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  (voir figure 5-8). Entre les différents échantillons les courbes de densité de précurseurs s'entrecroisent comme les courbes de probabilité mesurées. Aucune règle n'apparaît dans l'évolution de la densité de défauts avec la croissance de la fraction de  $\text{SiO}_2$ .

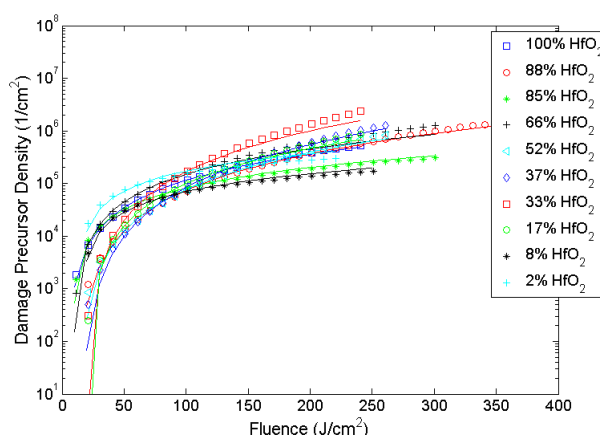


Figure 5-28 Densités des précurseurs dans les mixtures  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  obtenues par l'approche statistique (trait plein) et le modèle thermique (symboles).

#### 5.5.2.4 Température critique et nature de défaut

Les températures critiques des mixtures de  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  à  $1064 \text{ nm}$  sont calculées avec des défauts métalliques avec un indice complexe de  $2+2 \cdot i$  et un diamètre maximal de  $15 \text{ nm}$ , la conductivité thermique des couches étant fixée à  $0.5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  pour tous les échantillons. Les valeurs calculées sont montrées dans la figure 5-29 (symbole : cercle bleu).

Dans les études de couche  $\text{HfO}_2$  les inclusions de  $\text{Hf}$  métal sont souvent considérées comme les initiateurs d'endommagement [53, 125]. L'indice complexe de  $\text{Hf}$  @  $1064 \text{ nm}$  est de  $4.3+3.1 \cdot i$  [121], ce qui est assez différent des défauts mis en cause ci dessus.

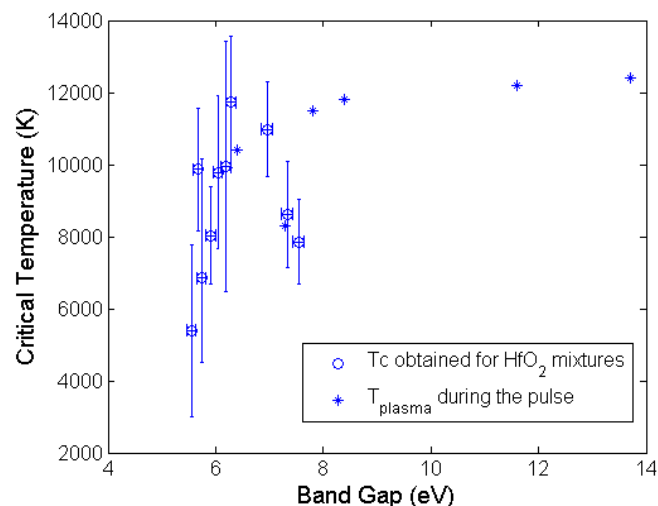


Figure 5-29 Températures critiques pour les mixtures de  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  avec un type de défaut métallique d'indice complexe  $2+2\cdot i$  et un diamètre maximal de 15 nm

## 5.6 Etude sur les échantillons de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

### 5.6.1 Caractérisation non-destructive

Les indices de réfraction à 1064 nm mesurés par spectrophotométrie sont donnés dans la figure 5-30 (à gauche). Les fractions volumétriques de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des mixtures sont déterminées par le modèle de milieu effectif décrit dans la section 2.4.1.1. Les différents modèles (MG, BG et LL) mènent à des valeurs identiques. Nous pouvons constater une relation linéaire entre les indices de réfraction et les fractions volumiques. L'indice de réfraction de 1.65 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur est proche de celui de la couche de  $\text{SiO}_2$  pur.

Les largeurs de bande interdite calculées à partir du modèle de Tauc sont données en fonction de la fraction volumique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède une grande largeur de bande interdite par rapport aux autres matériaux à haut indice de réfraction. Une décroissance presque linéaire de la largeur de bande interdite avec l'ajout de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est constatée comme dans les cas des autres mixtures. Cependant on constate deux ruptures de pente pour les valeurs 7 et 6.6 eV.

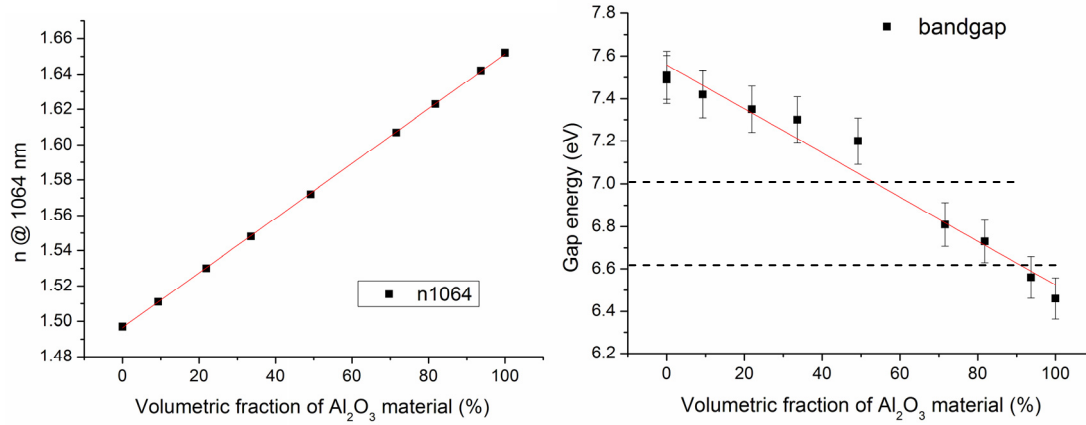


Figure 5-30 Indices de réfraction et les largeurs de bande interdite des mixtures de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

## 5.6.2 Mesure d'endommagement laser à 1064 nm

### 5.6.2.1 Seuil d'endommagement

Les seuils d'endommagement à 1064 nm des mixtures de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  sont obtenus par la même procédure de mesure de tenue au flux. La figure 5-31 montre des seuils similaires pour les échantillons dont la largeur de bande interdite est en dessous de 7 eV, correspondant à une fraction volumique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de plus de 60%. Pour les autres mixtures de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  une faible montée du seuil d'endommagement est observée lors de l'ajout de  $\text{SiO}_2$ . Un seuil de  $12.5 \text{ J/cm}^2$  pour la couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur est comparable à celui mesuré par un laser 1064 nm, 5.5 ns (FWHM) [112]. Une zone de variation du seuil entre 10 et  $30 \text{ J/cm}^2$  est similaire à ce que nous avons vu pour les mixtures de  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  (voir figure 5-24).

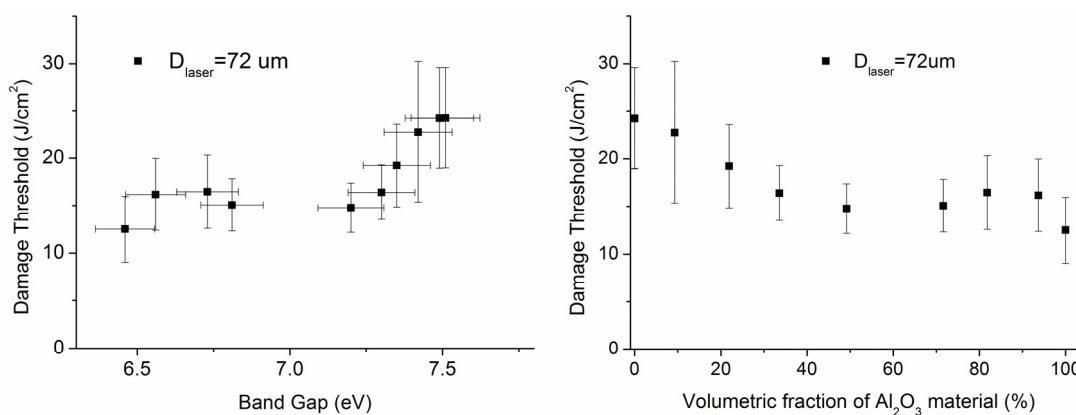


Figure 5-31 Seuils d'endommagement en fonction de la largeur bande interdite des mixtures (à gauche) et de la fraction volumique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les probabilités d'endommagement sont prises par une fluence jusqu'à  $360 \text{ J/cm}^2$  et sont présentées en figure 5-32. Les données des différentes mixtures se décalent

légèrement, mais il est difficile de tirer des conclusions de l'ensemble. Les deux couches de matériaux purs  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  donnent des courbes pratiquement superposées.

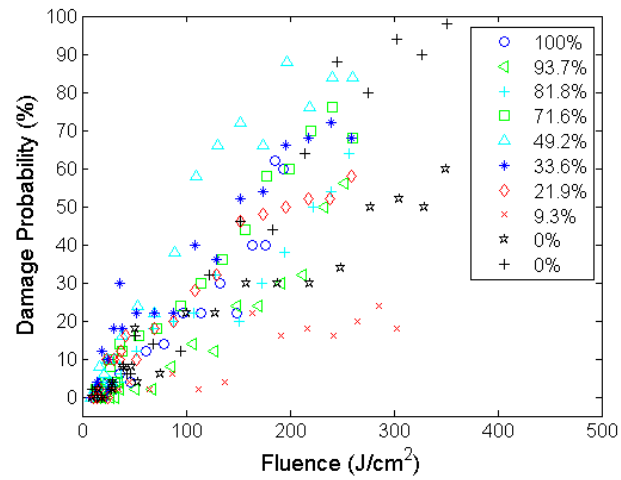


Figure 5-32 Probabilités d'endommagement en fonction de la fluence mesurées par une taille du faisceau de 72  $\mu\text{m}$ .

### 5.6.2.2 Morphologies

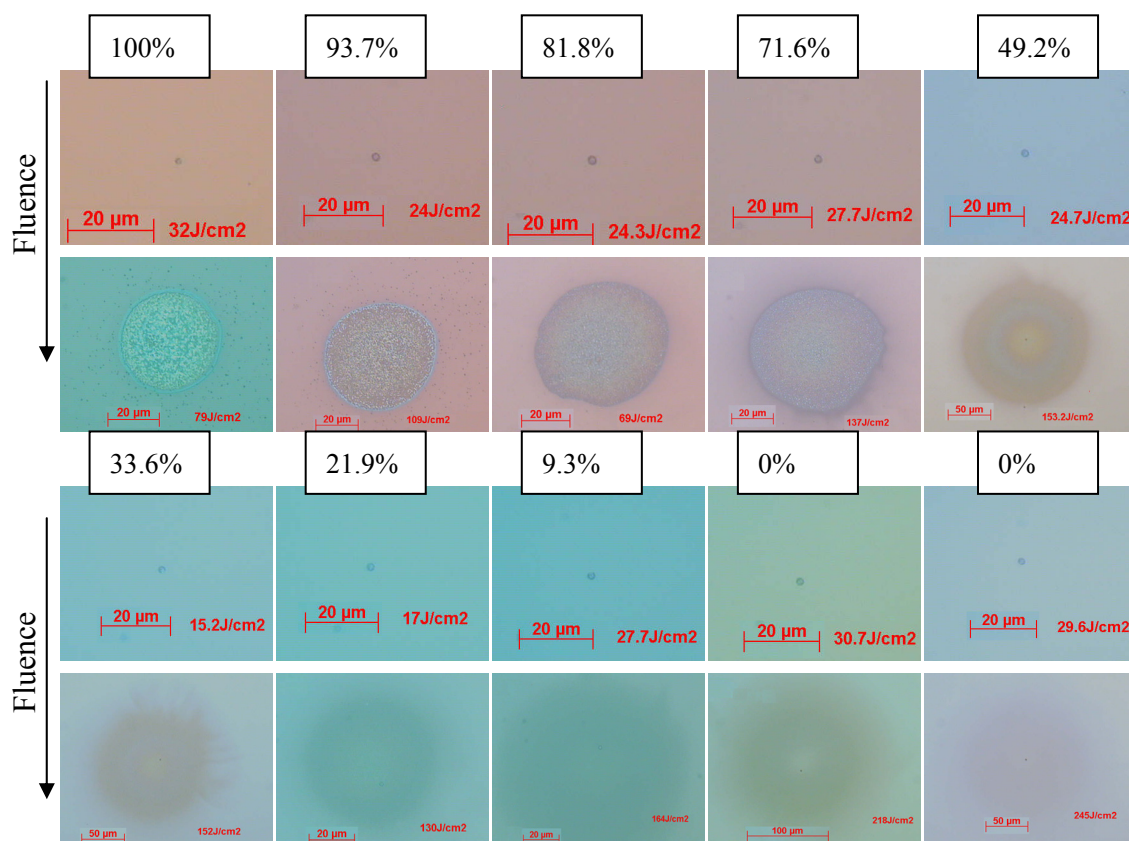


Figure 5-33 Morphologies d'endommagement acquises sous Nomarski. Les endommagements sont provoqués par un laser 1064 nm, 12 ns avec un diamètre de faisceau de 72 μm.

Les morphologies d'endommagement présentées dans la figure 5-33 sont acquises sous deux fluences, une fluence un peu plus élevée que le seuil et une autre fluence qui est plus de cinq fois le seuil. Les morphologies sont constituées par un petit point dans tous les échantillons de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . La différence a lieu lors d'une forte fluence. Nous trions les échantillons en 3 groupes :

- le premier groupe est constitué par les deux premiers échantillons correspondant aux gaps de 6.46 et 6.56 eV, les zones irradiées sont très rugueuses où de nombreux points et des bords ronds et fondus.

- le deuxième groupe contient les deux échantillons suivants correspondant aux gaps de 6.73 et 6.81 eV, les zones irradiées restent rugueuses avec des points nombreux, par contre les bords nets et non fondus.

- les autres échantillons constituent le troisième groupe correspondant aux gaps entre 7.2 et 7.51 eV, les zones irradiées deviennent lisses, les points n'existent plus, la

modification de la couche est de plus en plus faible.

Notons que ces changements de morphologie d'endommagement correspondent aux deux sauts de la largeur de bande interdite dans la figure 5-30, ce qui nous indique une liaison entre la morphologie d'endommagement et la largeur de bande interdite du matériau.

### **5.6.2.3 Densité de précurseurs**

Les courbes de probabilités ajustées par l'approche statistique en loi de puissance et le modèle thermique sont présentées dans la figure 5-34. Les résultats montrent un bon accord entre ces deux méthodes d'ajustement. Les densités de précurseurs en fonction de la fluence sont déduites ensuite à partir des courbes ajustées. Elles sont tracées dans la figure 5-35. Nous voyons que les deux couches de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et la plupart des mixtures  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  présentent un comportement similaire, à l'exception de la couche avec une fraction volumique de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 9.3%. Il nous paraît intéressant qu'un mélange possède moins de précurseurs que les deux matériaux purs.

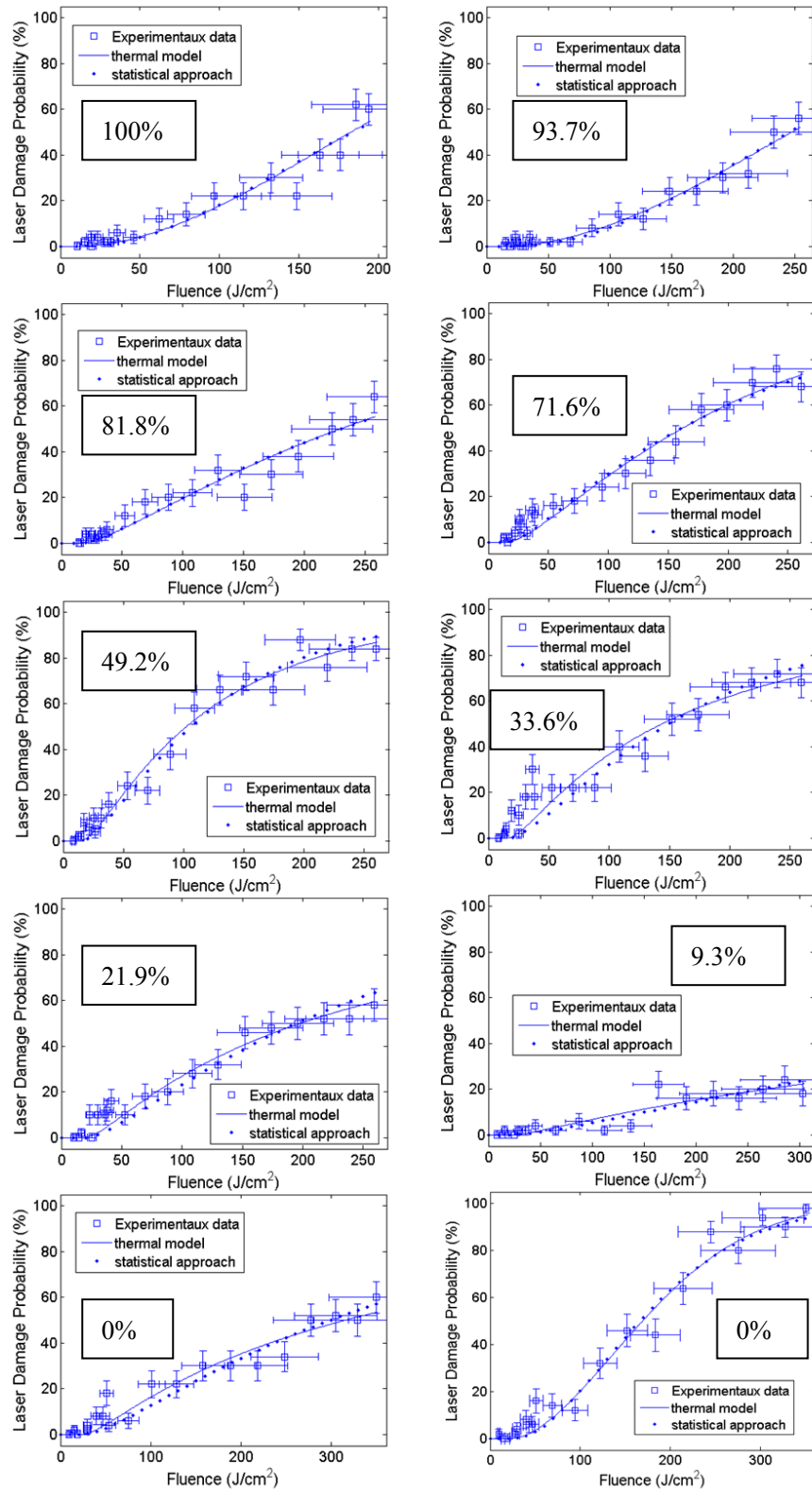


Figure 5-34 Données expérimentales des mixtures de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurées avec un diamètre de faisceau de  $72 \mu\text{m}$ . Les courbes de probabilités sont ajustées par deux méthodes, l'approche statistique (point) et le modèle de couplage (ligne).



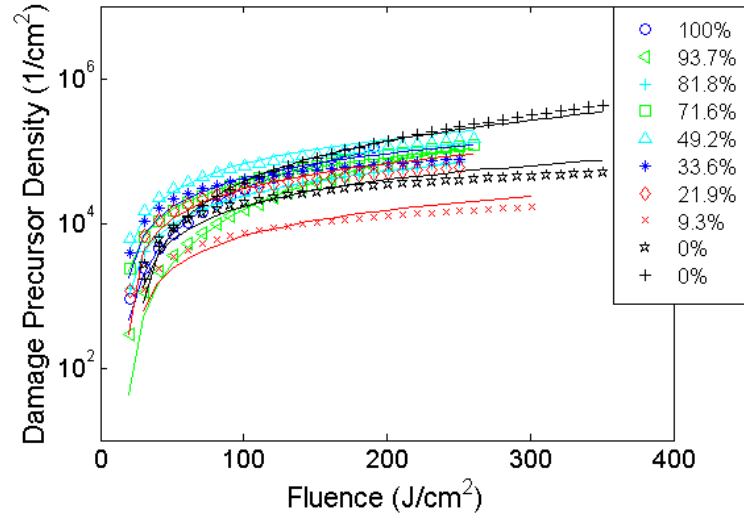


Figure 5-35 Densités des précurseurs dans les mixtures  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  obtenues par l'approche statistique (trait plein) et le modèle thermique (symboles).

#### 5.6.2.4 Température critique et nature de défaut

Les températures critiques des mixtures de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  à 1064 nm sont calculées avec des défauts métalliques Al d'indice complexe  $1.5+2\cdot i$  et un diamètre maximal de 12 nm, la conductivité thermique des couches étant fixée à  $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  pour tous les échantillons. Les valeurs calculées sont présentées dans la figure 5-36. Les températures critiques varient dans un domaine de 7200 K à 12000 K, ces valeurs élevées correspondent à de grandes largeurs de bande interdite.

Si on compare le défaut mis en cause pour l'endommagement des mixtures de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on constate que son indice complexe est très différent de celui de Al ( $1.2+11.18i$  à 1064 nm [121])

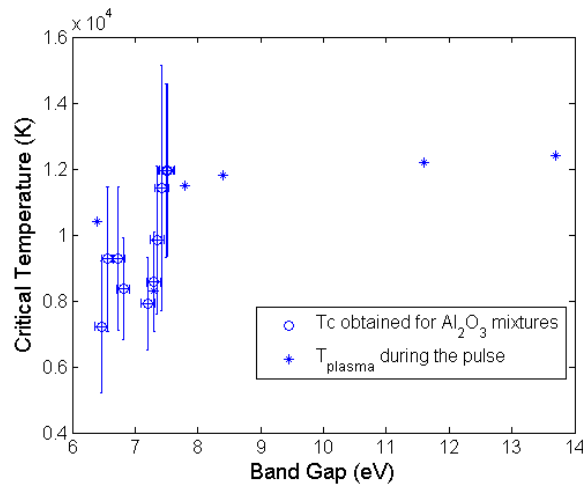


Figure 5-36 Températures critiques pour les mixtures de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  calculées pour un défaut d'indice complexe  $1.5+2\cdot i$  et un diamètre maximal de 12 nm.

## 5.7 Vue d'ensemble des résultats

La tenue au flux de cinq ensembles de mixtures d'oxydes métalliques ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ , et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec de la silice a été caractérisée à 1064nm, 12ns, en mode 1on1 et pour des diamètres de faisceau inférieurs à 100 $\mu\text{m}$  afin de se rapprocher au mieux des conditions dans lesquelles se produit l'endommagement "intrinsèque" (c'est à dire indépendant des défauts de grande taille observables au microscope optique). Ces cinq ensembles de mixtures d'oxydes présentent un grand domaine de variation de largeur de bande interdite. Nous observons des comportements similaires sur ces différents ensembles, mettant en évidence que le seuil d'endommagement décroît lorsque la fraction volumique de silice décroît et lorsque la largeur de bande interdite décroît, comme cela avait été observé pour des impulsions subpicosecondes [110, 126-128]. Nos résultats de tenue au flux montrent également le caractère probabiliste de l'endommagement classiquement observé en régime nanoseconde et généralement interprété comme le résultat de l'initiation du dommage sur des défauts, la probabilité d'endommagement étant alors interprétée comme la probabilité de présence d'un défaut sous le faisceau. Cela peut paraître contradictoire que l'endommagement soit initié par des défauts et que le seuil soit directement lié à la largeur de bande interdite mais cette dernière est une grandeur très sensible aux défauts, particulièrement à ceux qui introduisent des niveaux dans la bande interdite près des bords de bande.

Les courbes de probabilité d'endommagement ont été tracées et modélisées par une approche directe statistique et par un modèle thermique basé sur des défauts initiateurs absorbants. Les deux modèles donnent presque toujours des distributions de défauts en fonction de la fluence très proches les unes des autres. Le modèle thermique permet de plus d'obtenir des informations sur la nature et la taille des initiateurs. La méthode d'ajustement que nous avons choisie compte tenu des nombreux paramètres mis en jeu dans le modèle thermique, inconnus ou mal connus a été d'ajuster toutes les courbes d'un même ensemble avec un seul paramètre variable, caractéristique de la couche, à savoir la température critique, tous les autres paramètres étant constants.

Les résultats concernant ces initiateurs (indice complexe et diamètre maximal) sont résumés dans le tableau 5-2.

Tableau 5-2 Nature de défauts obtenus pour les différentes mixtures

Echantillons	$n_{\text{complexe}}$ du défaut	Diamètre maximal (nm) avec $k=0.5$ W/(m·K)	Diamètre maximal (nm) avec $k=1.5$ W/(m·K)	Taille de l'ellipsoïde (nm) avec $k=1.5$ W/(m·K)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.3+6·i	21	36	a=c=2.25 ; b=18 (cf. figure 5-11)
ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.3+6·i	21	36	/
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.3+4·i	17	/	/
HfO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	2+2·i	15	/	/
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	1.5+2·i	12	/	/

Nous voyons que pour tous les ensembles de mixtures, les défauts mis en cause présentent une forte absorptivité (absorption de type métallique) et sont de très petite taille, probablement inférieurs à 20nm pour toutes les mixtures. Des défauts anisotropes encore plus petits peuvent être responsables de l'initiation de l'endommagement laser.

Il est intéressant de comparer entre elles les valeurs de température critique obtenues pour les différents matériaux. Elles sont tracées sur la figure 5-37 en fonction du gap. Les barres d'erreur sont calculées à partir des barres d'erreur sur les seuils d'endommagement. On observe une augmentation de la température critique lorsque le gap augmente. Les températures du plasma mesurées à 1064nm, 3ns par Carr et al sont cohérentes avec nos valeurs de températures critiques [74]. L'augmentation de la température critique avec le gap pourrait s'expliquer par l'accroissement de l'énergie nécessaire pour libérer un électron dans un matériau de plus grand gap.

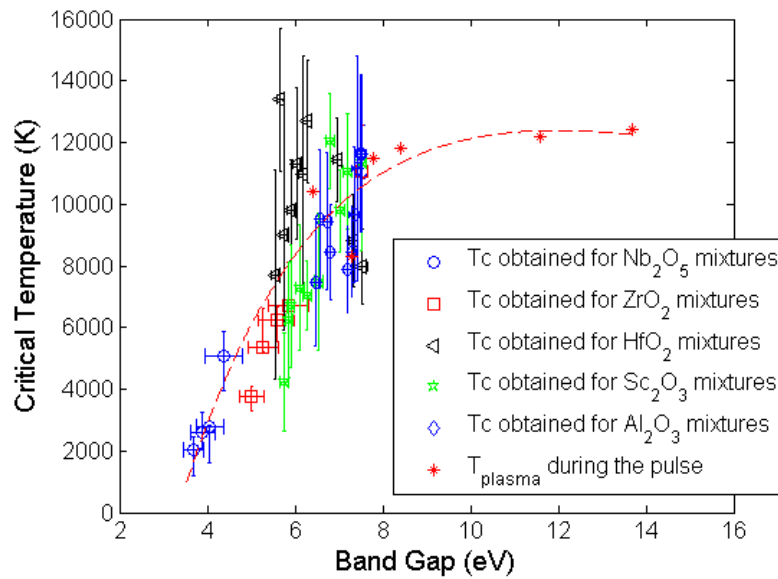


Figure 5-37 Températures critiques pour toutes les mixtures d'oxydes.

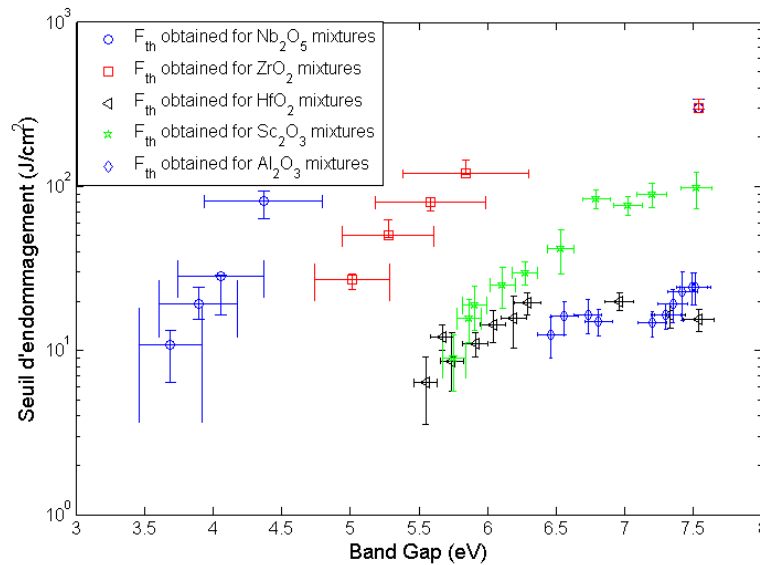
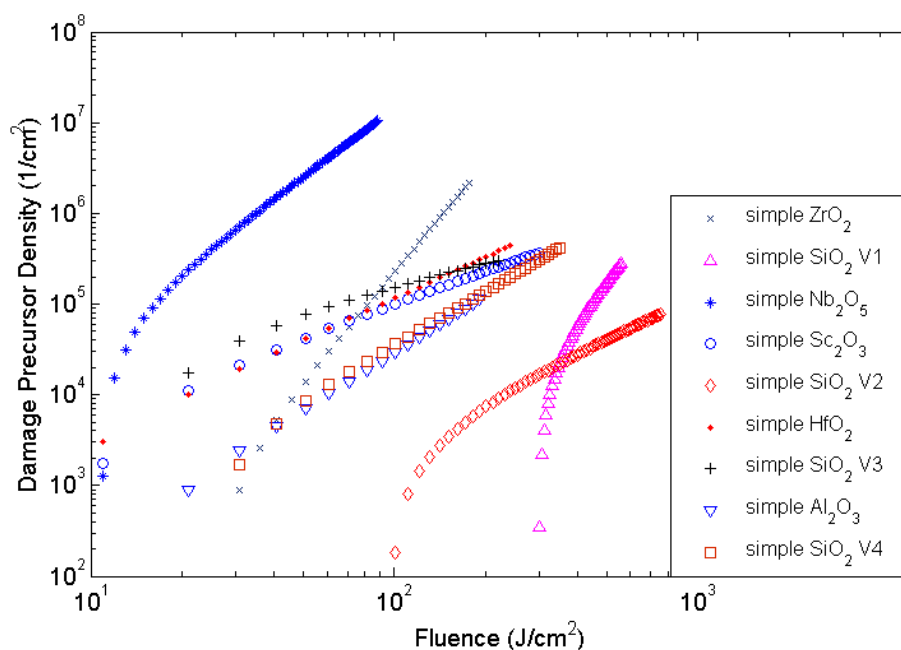


Figure 5-38 Seuils d'endommagement à 1064 nm, 12 ns, *I-on-I* des 5 ensembles de mixtures d'oxydes.

La figure 5-38 nous montre les seuils mesurés pour les 5 ensembles de mixtures d'oxydes. Les échantillons donnent une large plage du gap de 3.5 à 7.5 eV. Pour un ensemble de mixtures donné, le seuil augmente avec la croissance du gap. Cependant, entre les différents ensembles de mixtures, cette dépendance du seuil avec le gap n'existe plus. Par exemple, les seuils de SiO<sub>2</sub> pur (correspondant à un gap de 7.5 eV) mesurés pour une taille de faisceau de 72  $\mu\text{m}$  peuvent varier de 15 à 100 J/cm<sup>2</sup> sur les différents échantillons dont il est utile de rappeler qu'ils ont été fabriqués sur des

substrats différents, dans des bâtis différents et avec des conditions de dépôt différentes. Nous retrouvons bien là un comportement classique de l'endommagement en régime nanoseconde, où les défauts jouent un rôle primordial.

Les distributions des densités de précurseurs de tous les matériaux purs en fonction de la fluence sont tracées dans la figure 5-39. Comme le seuil d'endommagement elles sont dépendantes des conditions de dépôt.



Simple SiO<sub>2</sub> V1: associé aux mixtures Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Simple SiO<sub>2</sub> V2: associé aux mixtures Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Simple SiO<sub>2</sub> V3: associé aux mixtures HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Simple SiO<sub>2</sub> V4: associé aux mixtures Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Figure 5-39 Distribution des densités de précurseurs pour les matériaux purs obtenues par le modèle thermique.

## 5.8 Conclusion

Une étude exhaustive a été menée sur l'endommagement laser des couches minces de mixtures en régime nanoseconde. Un grand nombre de mixtures ont été préparées par IBS et étudiées en partenariat avec différents laboratoires. Les caractérisations ont porté sur les propriétés optiques (indice de réfraction), physiques (largeur de bande interdite, rugosité, cristallinité), chimiques (composition, stœchiométrie), en lien avec la tenue au flux (seuil d'endommagement, courbes de probabilité). La mesure de tenue au flux a été effectuée avec un laser 1064 nm, 12 ns en mode *1-on-1* et pour différents diamètres de faisceau.

Pour un ensemble de mixtures de mêmes matériaux préparés dans les mêmes conditions, le seuil d'endommagement dépend de la composition de la mixture et tend à augmenter lorsque la fraction de matériau haut indice diminue. Il est également lié à la largeur de bande interdite dans le régime nanoseconde comme cela a été observé pour des impulsions subpicoseconde. Une plus grande largeur de bande interdite conduit à un seuil plus élevé.

Les morphologies d'endommagement pour un ensemble de mixtures donné s'avèrent pouvoir être corrélées qualitativement à la largeur de bande même si il est difficile d'en tirer des conclusions générales.

Le modèle thermique que nous avons proposé décrivant l'initiation de l'endommagement par des nanodéfauts absorbants permet d'ajuster l'ensemble des résultats expérimentaux. Il donne comme conclusion que les initiateurs sont de très forte absorptivité (absorption de type métallique) et de taille inférieure à 20 nm si les particules sont sphériques. Il montre aussi que la forme des défauts est extrêmement critique et que des particules anisotropes avec une absorption de type métallique sont susceptibles d'exciter de fortes résonances à l'origine de l'endommagement bien que leur taille soit très réduite.

L'influence de la taille de faisceau caractérisée pour les mixtures de  $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et de  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ , peut être expliquée par le modèle statistique de présence d'un défaut sous le faisceau.

Les distributions de densités de précurseurs ont été calculées par une approche directe de type statistique et par le modèle thermique que nous avons développé basé sur un effet thermique photo-induit dans l'initiateur. Un bon accord est montré entre les résultats de ces deux méthodes.



# Conclusion générale

Le principal objectif de ces travaux a été focalisé sur la métrologie des seuils d'endommagement et sur la compréhension des mécanismes d'initiation en régime nanoseconde et en particulier sur le rôle des nanodéfauts initiateurs, pour le développement de composants optiques en couches minces à haute tenue au flux.

Après une introduction générale au chapitre 1 sur la problématique de la tenue au flux, nous avons présenté au chapitre 2 les techniques expérimentales que nous avons mises en œuvre au cours de cette thèse pour la caractérisation non destructive des couches minces et pour la mesure de la tenue au flux.

L'interaction laser matière en régime nanoseconde et ses effets thermiques ont été modélisés (cf chapitre 3) en utilisant une méthode FEM dans laquelle la répartition du champ électromagnétique est calculée en premier lieu. La résolution des équations de Maxwell est réalisée dans le domaine infini par un traitement rigoureux d'une source sous forme d'onde plane grâce à une équivalence du problème de diffusion avec un problème de rayonnement dont la source est localisée à l'intérieur du domaine d'étude. L'avantage de cette méthode est de pouvoir traiter des structures de géométrie quelconque et d'en calculer les pertes électromagnétiques. Le calcul du champ de température est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur dont les sources dépendent de la distribution des pertes.

Nous avons appliqué ce modèle (cf chapitre 4) tout d'abord à une couche d'or, échantillon utilisé classiquement pour l'étalonnage du banc de métrologie de la tenue au flux. Le modèle thermique permet une bonne prévision du seuil d'endommagement des couches d'or et la taille des morphologies des dommages est compatible avec la distribution spatiale de la température calculée. En deuxième lieu une étude sur un miroir de phase a été présentée. Les mesures de tenue au flux ont révélé un comportement des zones testées dépendant de la géométrie locale (profils de surface). Les distributions du champ électrique dans ces structures ont été analysées pour différentes configurations et un lien entre l'intensification du champ électrique dans la structure et le seuil de dommage a été constaté.

Pour interpréter les courbes de probabilité d'endommagement, différents modèles ont été utilisés. Premièrement, les modèles statistiques permettent d'accéder aux caractéristiques telles que la densité et la répartition de seuil de précurseurs. Cependant la nature des défauts reste inconnue. Deuxièmement, un couplage présenté au chapitre 3 entre un modèle statistique et le modèle thermique permet de tenir compte des paramètres physiques des défauts tels qu'indice complexe et taille. Grâce à ce modèle nous pouvons mettre en évidence les influences des propriétés physiques sur les courbes de probabilité d'endommagement, par exemple un faible indice de réfraction, une haute conductivité thermique ainsi qu'une haute température critique du matériau hôte correspondent à une meilleure résistance laser.



Dans le cadre de cette thèse, des couches minces de mélanges d'oxydes métalliques (Zr, Nb, Hf, Al, Sc) et de silice déposées par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) ont été étudié en régime nanoseconde à 1064 nm, 12 ns, en mode 1on1 et pour des diamètres de faisceau inférieurs à 100 $\mu$ m. Ces cinq ensembles de mixtures d'oxydes présentent un large domaine de variation de largeur de bande interdite. Nous observons des comportements similaires sur ces différents ensembles, mettant en évidence que le seuil d'endommagement décroît lorsque la fraction volumique de silice décroît et lorsque la largeur de bande interdite décroît, comme cela avait été observé pour des impulsions subpicosecondes.

A partir de l'ajustement de l'ensemble des résultats expérimentaux les distributions de densités de précurseurs ont été calculées par une approche directe de type statistique et par le modèle thermique que nous avons développé basé sur un effet thermique photo-induit dans l'initiateur. Un bon accord est montré entre les résultats de ces deux méthodes. Le modèle thermique a l'avantage de donner des informations sur les nanodéfauts initiateurs. La conclusion est que les initiateurs sont de très forte absorptivité (absorption de type métallique) et de taille inférieure à 20 nm si les particules sont sphériques. Le modèle montre aussi que la forme des défauts est extrêmement critique et que des particules anisotropes avec une absorption de type métallique sont susceptibles d'exciter de fortes résonances à l'origine de l'endommagement bien que leur taille soit très réduite.

On montre qu'une température critique  $T_c$  dépendante de la largeur de bande interdite permet de décrire l'évolution des seuils. Une augmentation de la température critique a été observée lorsque le gap augmente. Les températures du plasma mesurées à 1064 nm, 3 ns par Carr et al sont cohérentes avec nos valeurs de températures critiques.

Pour aller plus loin, il serait intéressant de caractériser nos échantillons sous un microscope photothermique haute résolution permettant de détecter des particules absorbantes de très petite dimension pour savoir si les défauts incriminés sont détectables.

# Bibliographie

- [1] Recueils de la conférence annuelle, in *"Boulder Laser Damage Symposium"* : SPIE (1968-2008).
- [2] **A. Hildenbrand**, Étude de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires en régime nanoseconde, PhD thesis, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, (2008).
- [3] **J. Capoulade**, Etude multi-échelle de l'initiation de l'endommagement laser en surface et dans le volume de matériaux optiques, PhD thesis, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2008).
- [4] **B. Bussière**, Etude des mécanismes d'endommagement par laser impulsif des cristaux de saphir dopé titane, PhD thesis, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, (2010).
- [5] **B. Bertussi**, Etudes des mécanismes initiateurs de l'endommagement laser dans les composants optiques : Vers une amélioration de la tenue au flux, PhD thesis, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2005).
- [6] **H. Krol**, Etude de l'endommagement laser dans les composants optiques pour le domaine infrarouge, PhD thesis, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, (2006).
- [7] **B. Mangote**, Tenue au flux des couches minces optiques en regime subpicoseconde, PhD thesis, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2011).
- [8] **W. W. Duley**, CO<sub>2</sub> laser: effects and applications, *Academic Press*, 1976).
- [9] **J. D. Lindl, P. Amendt, R. L. Berger, S. G. Glendinning, S. H. Glenzer, S. W. Haan, R. L. Kauffman, O. L. Landen, and L. J. Suter**, The physics basis for ignition using indirect-drive targets on the National Ignition Facility, *Physics of Plasmas*, **11**, 339-491 (2004).
- [10] **National ignition facility** <https://lasers.llnl.gov>,
- [11] **Laser MégaJoule**, <http://www-lmj.cea.fr>.
- [12] **C. Chenais-Popovics**. *Le Laser Mégajoule et la fusion inertielle*, Available: <http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP2005/08Chenais.pdf>
- [13] **J.-C. Chanteloup, D. Albach, A. Lucianetti, K. Ertel, S. Banerjee, P. D. Mason, C. Hernandez-Gomez, J. L. Collier, J. Hein, M. Wolf, J. Körner, and B. J. L. Garrec**, Multi kJ level Laser Concepts for HiPER Facility, *Journal of Physics: Conference Series*, **244**, 012010 (2010).
- [14] **Extreme Light Infrastructure**, <http://www.extreme-light-infrastructure.eu/>,
- [15] **E. Durand, S. Muller, S. Maurice, M. Saccocio, B. Faure, and A. Gaboriaud**, Le développement d'un laser pour l'espace : l'exemple du projet CHEMCAM, *Photoniques*, **28**, 42-44 (2007).
- [16] **A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers, and M. J. Ferris**, Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration, *Applied Spectroscopy*, **54**, 331-340 (2000).
- [17] **T. R. Loree and L. J. Radziemski**, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - a Technique for Atomic Detection and Molecular-Identification, *Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, **288**, 241-244 (1981).
- [18] **CHEMCAM ON MARS**, <http://www.msl-chemcam.com>
- [19] **ALADIN**, [http://www.esa.int/SPECIALS/Operations/SEM UW4SVYVE\\_0.html#subhead1](http://www.esa.int/SPECIALS/Operations/SEM UW4SVYVE_0.html#subhead1),
- [20] **M. C. Gower**, Industrial applications of laser micro-machining, *Optics Express*, **7**, 56-57 (2000).

- [21] **C. L. Caristan**, Laser Cutting Guide for Manufacturing, Society of Manufacturing Engineers (2003).
- [22] **B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. v. Alvensleben, and A. Tunnermann**, Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. A*, **63**, 109-115 (1996).
- [23] **D. Albagli, M. Dark, L. T. Perelman, C. V. Rosenberg, I. Itzkan, and M. S. Feld**, Photochemical basis of laser ablation of biological tissue, *optics Letter*, **19**, 1684 (1994).
- [24] **S. Konorov, V. Mitrokin, A. Fedotov, and D. Sidorov**, Laser ablation of dental tissues with picosecond pulses at 1.064  $\mu\text{m}$  transmitted through a hollow core photonic crystal fiber, *Applied Optics*, **43**, 2251 (2003).
- [25] **E. Bricchi**, Femtosecond micro-machining and consequent self-assembled nano-structures in transparent materials, Harvard University, (2005).
- [26] **L. Skuja, H. Hosono, and M. Hirano**, Laser-induced color centers in silica, *Applied Physics Letters*, **52**, 857-859 (1988).
- [27] **R. M. Wood**, Laser-Induced Damage of Optical Materials, London, Institute of Physics Publishing (2003).
- [28] **B. Bertussi, J.-Y. Natoli, and M. Commandré**, Effect of polishing process on silica surface laser-induced damage threshold at 355 nm, *Optics Communications*, **242**, 227-231 (2004).
- [29] **A. E. Chmel**, Fatigue laser-induced damage in transparent materials, *Materials Science and Engineering: B*, **49**, 175-190 (1997).
- [30] **G. Demesy**, Modelisation electromagnetique tri-dimensionnelle de reseaux complexes. Application au filtrage spectral dans les imageurs CMOS, PhD thesis, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2009).
- [31] Lasers and laser-related equipment - Test methods for laser-induced damage threshold - Part 1: Definitions and general principles, Norme ISO 21254-1, (2011).
- [32] Lasers and laser-related equipment - Test methods for laser-induced damage threshold - Part 2: Threshold determination, Norme ISO 21254-2, (2011).
- [33] **L. Gallais and J. Y. Natoli**, Optimized metrology for laser-damage measurement : application to multiparameter study, *Applied Optics*, **42**, 960-971 (2003).
- [34] **B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry**, Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses, *Physical Review Letters*, **74**, 2248-2251 (1995).
- [35] **H. Blaschke, J. Kohlhaas, P. Kadkhoda, and D. Ristau**, DUV/VUV spectrophotometry for high precision spectral characterization, *Proc. of SPIE*, **4932**, 536 (2003).
- [36] **S. Berthier**, Optique des milieux composites, Paris, Polytechnica (1993).
- [37] **L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime**, Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination, *Thin Solid Films*, **520**, 501-509 (2011).
- [38] **E. C. Freeman and W. Paul**, Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si, *Phys. Rev. B*, **20**, 716-728 (1979).
- [39] **C. Rotaru, S. Nastase, and N. Tomozeiu**, Amorphous phase influence on the optical bandgap of polysilicon, *Phys. Status Solidi A*, **171**, 365-370 (1999).
- [40] **F. A. Ponce, S. Srinivasan, A. Bell, L. Geng, R. Liu, M. Stevens, J. Cai, H. Omiya, H. Marui, and S. Tanaka**, Microstructure and electronic properties of InGaN alloys, *Phys. Status Solidi B*, **240**, 273-284 (2003).

- [41] **E. Rauhala, N. Barradas, S. Fazinic, M. Mayer, E. Szilgyi, and M. Thompson**, Status of ion beam data analysis and simulation software, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **244**, 436-456 (2006).
- [42] **C. Amra, D. Torricini, and P. Roche**, Multiwavelength (0.45 -10.6  $\mu\text{m}$ ) angle-resolved scatterometer or how to extend the optical window, *Applied Optics*, **32**, 5462-5474 (1993).
- [43] **A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mazule, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré, S. Kicas, and R. Drazdys**, Characterization of zirconia- and niobia-silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering, *Applied Optics*, **50**, C188-C196 (2011).
- [44] **J. Dijon, J. Hue, A. Disgecmez, E. Quesnel, and B. Rolland**, Thin film laser damage mechanisms at the YAG third harmonic, in *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1995*, edited by H. E. Bennett, A.H. Guenther, M. R. Kozlowski, B. E. Newnam, and M. J. Soileau, *Proc. SPIE 2714*, 416-425 (1996).
- [45] **M. D. Feit, A. M. Rubenchik, and M. Runkel**, Analysis of bulk DKDP damage distribution, obscuration, and pulse-length dependence, in *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2000*, edited by G. J. Exarhos, A. H. Guenther, M. R. Kozlowski, K. L. Lewis, and M. J. Soileau, *Proc. SPIE 4347*, 383-388 (2001).
- [46] **R. W. Hopper and D. P. Uhlmann**, Mechanism of Inclusion Damage in Laser Glass, *Journal of Applied Physics*, **41**, 4023-4037 (1970).
- [47] **S. Papernov, A. W. Schmid, J. Anzellotti, D. Smith, and Z. R. Chrzan**, AFM-mapped nanoscale absorber-driven laser damage in UV high-reflector multilayers, in *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1995*, edited by H. E. Bennett, A. H. Guenther, M. R. Kozlowski, B. E. Newnam, and M. J. Soileau, *Proc. SPIE 2714*, 384-394 (1996).
- [48] **J. Neauport, C. Ambard, P. Cormont, N. Darbois, J. Destribats, C. Luitot, and O. Rondeau**, Subsurface damage measurement of ground fused silica parts by HF etching techniques, *Optics Express*, **17**, 20448-20456 (2009).
- [49] **P. E. Miller, J. D. Bude, T. I. Suratwala, N. Shen, T. A. Laurence, W. A. Steele, J. Menapace, M. D. Feit, and L. L. Wong**, Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces, *Optics Letters*, **35**, 2702-2704 (2010).
- [50] **K. Bien-Aimé, C. Belin, L. Gallais, P. Grua, E. Fargin, J. Néauport, and I. Tovenca-Pecault**, Impact of storage induced outgassing organic contamination on laser induced damage of silica optics at 351 nm, *Optics Express*, **17**, 18703-18713 (2009).
- [51] **G. Demésy, L. Gallais, and M. Commandré**, Tridimensional multiphysics model for the study of photo-induced thermal effects in arbitrary nano-structures, *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*, **6**, 11030 (2011).
- [52] **S. Papernov and A. W. Schmid**, Correlations between embedded single gold nanoparticles in  $\text{SiO}_2$  thin film and nanoscale crater formation induced by pulsed-laser radiation, *Journal of Applied Physics*, **92**, 5720-5728 (2002).
- [53] **L. Gallais, J. Capoulade, J.-Y. Natoli, and M. Commandre**, Inverstigation of nanodefekt properties in optical coatings by coupling measured and simulated laser damage statistics, *Journal of Applied Physics*, **104**, 053120 (2008).
- [54] **H. Krol, L. Gallais, C. Grèzes-Besset, J.-Y. Natoli, and M. Commandré**, Investigation of nanoprecursors threshold distribution in laser-damage testing, *Optics Communications*, **256**, 184-189 (2005).

- [55] **J. Y. Natoli, L. Gallais, B. Bertussi, A. During, M. Commandre, J. L. Rullier, F. Bonneau, and P. Combis**, Localized pulsed laser interaction with submicronic gold particles embedded in silica: a method for investigating laser damage initiation, *Optics Express*, **11**, 824-829 (2003).
- [56] **L. Gallais, G. Demesy, M. Commandré, S. Tisserand, S. Gauthier, F. Reversat, and M. Hubert**, Laser damage on diffractive optics, *Proc. of SPIE*, **6403**, 640304 (2007).
- [57] **M. Commandré, G. Demésy, X. Fu, and L. Gallais**, Three-dimensional multiphysical model for the study of photo-induced thermal effects in laser damage phenomena, *Proc. of SPIE*, **7842**, 78420Q (2010).
- [58] **R. Burla, X. Fu, F. Wagner, G. Demésy, L. Gallais, J.-Y. Natoli, M. Commandré, S. Gautie, and S. Tisserand**, Experimental and theoretical investigations of nanosecond laser damage on diffractive optics, in *8th EOS Topical Meeting on Diffractive Optics*, Delft, Netherlands (2012).
- [59] **F. M. Kahnert**, Numerical methods in electromagnetic scattering theory, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **79**, 775-824 (2003).
- [60] **G. Demésy, F. Zolla, A. Nicolet, M. Commandré, and C. Fossati**, The finite element method as applied to the diffraction by an anisotropic grating, *Optics Express*, **15**, 18089 (2007).
- [61] **G. Demésy, F. Zolla, A. Nicolet, and M. Commandré**, All-purpose finite element formulation for arbitrarily shaped crossed-gratings embedded in a multilayered stack, *J. Opt. Soc. Am. A*, **27**, 878-889 (2008).
- [62] **C. W. Carr, M. D. Feit, M. C. Nostrand, and J. J. Adams**, Techniques for qualitative and quantitative measurement of aspects of laser-induced damage important of laser beam propagation, *Measurement Science & Technology*, **17**, 1958-1962 (2006).
- [63] **J. O. Porteus and S. C. Seitel**, Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles, *APPLIED OPTICS*, **23**, 3796-3805 (1984).
- [64] **T. A. Laurence, J. D. Bude, S. Ly, N. Shen, and M. D. Feit**, Extracting the distribution of laser damage precursors on fused silica surfaces for 351 nm, 3 ns laser pulses at high fluences (20-150 J/cm<sup>2</sup>, *OPTICS EXPRESS*, **20**, 11561 (2012).
- [65] **R. M. O'Connell**, Onset threshold analysis of defect-driven surface and bulk laser damage, *Applied Optics*, **31**, 4143-4153 (1992).
- [66] **J.-Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, and C. Amra**, Laser-induced damage of materials in bulk, thin film, and liquid forms, *Applied Optics*, **41**, 3156-3166 (2002).
- [67] **L. Lemaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J. C. Poncetta, and H. Bercegol**, An accurate, repeatable, and well characterized measurement of laser damage density of optical materials, *Review of Scientific Instruments*, **78**, 2007).
- [68] **M. D. Feit and A. M. Rubenchik**, Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning, *Proc. SPIE*, **5273**, 2004).
- [69] **U. Kreibig and M. Vollmer**, Optical Properties of Metal Clusters, Berlin, Springer (1995).
- [70] **B. Bertussi, J.-Y. Natoli, and M. Commandré**, High-resolution photothermal microscope: a sensitive tool for the detection of isolated absorbing defects in optical coatings, *Applied Optics*, **45**, 1410-1415 (2006).
- [71] **S. M. J. Akhtar, D. Ristau, and J. Ebert**, Thermal conductivity of dielectric films and correlation to damage threshold at 1064 nm, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Pub.*, **752**, 345-351 (1986).

- [72] **D. L. Decker, L. G. Koshigoe, and E. J. Ashley**, Thermal properties of optical thin film materials, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Pub.*, 291-297 (1984).
- [73] **F. Flory, H. Rigneault, N. N. Maythaveekulchai, and F. Zamkotsian**, Characterization by guided wave of instabilities of optical coatings submitted to high-power flux: thermal and third-order nonlinear properties of dielectric thin films, *Applied Optics*, **32**, 5628-5639 (1993).
- [74] **C. W. Carr, H. B. Radousky, A. M. Rubenchik, M. D. Feit, and S. G. Demos**, Localized Dynamics during Laser-Induced Damage in Optical Materials, *Physical Review Letters*, **92**, 087401 (2004).
- [75] **H. Bercegol, F. Bonneau, P. Bouchut, P. Combis, L. Gallais, L. Lamaignère, J. Y. Natoli, J. L. Rullier, and J. Vierne**, Comparison of numerical simulations with experiment on generation of craters in silica by a laser, *Proc. of SPIE*, **4932**, 297-308 (2003).
- [76] **F. Bonneau, P. Combis, J. L. Rullier, J. Vierne, M. Pellin, M. Savina, M. Broyer, E. Cottancin, J. Tuillon, M. Pellarin, L. Gallais, J. Y. Natoli, M. Perra, H. Bercegol, L. Lamaignère, M. Loiseau, and J. T. Donohue**, Study of UV laser interaction with gold nanoparticles embedded in silica, *Applied Physics B*, **75**, 803-815 (2002).
- [77] **F. Bonneau, P. Combis, J. Vierne, and G. Daval**, Simulations of laser damage of SiO<sub>2</sub> induced by a spherical inclusion, *Proc. of SPIE*, **4347**, 308-315 (2001).
- [78] **S. Papernov and A. W. Schmid**, Localized absorption effects during 351 nm, pulsed laser irradiation of dielectric multilayer thin films, *Journal of Applied Physics*, **82**, 5422-5432 (1997).
- [79] **Z. Xia, J. Shao, Z. Fan, and Wu**, Thermodynamic damage mechanism of transparent films caused by a low-power laser, *Applied Optics*, **45**, 8253-8261 (2006).
- [80] **B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry**, Optical ablation by high-power short-pulse lasers, *J. Opt. Soc. Am. B*, **13**, 459-468 (1996).
- [81] **M. Gedvilas, B. Voisiat, G. Raciukaitis, and K. Regelskis**, Self-organization of thin metal films by irradiation with nanosecond laser pulses, *Applied Surface Science*, **255**, 9826-9829 (2009).
- [82] **D. M. Spriggs and T. H. Bett**, Laser damage studies of etched diffractive-optic components, *Proc. of SPIE*, **2114**, 136-144 (1993).
- [83] **N. Bloembergen**, Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surfaces of transparent dielectrics, *Applied Optics*, **12**, 661-664 (1973).
- [84] **F. Y. Génin, A. Salleo, T. V. Pistor, and L. L. Chase**, Role of light intensification by cracks in optical breakdown on surfaces, *J. Opt. Soc. Am. A*, **18**, 2607-2615 (2001).
- [85] **C. J. Stolz, M. D. Feit, and T. V. Pistor**, Laser intensification by spherical inclusions embedded within multilayer coatings, *J. Opt. Soc. Am. A*, **45**, 1594-1601 (2006).
- [86] **S. Chao, W. H. Wang, and C. C. Lee**, Low-loss dielectric mirror with ion-beam-sputtered TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed films, *Appl. Opt.*, **40**, 2177-2182 (2001).
- [87] **C. C. Lee, C. J. Tang, and J. Y. Wu**, Rugate filter made with composite thin films by ionbeam sputtering, *Appl. Opt.*, **45**, 2006).
- [88] **M. Yoshida and P. N. Prasad**, Sol-Gel-Processed SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Poly(vinylpyrrolidone) Composite Materials for Optical Waveguides, *Chemistry of Materials*, **8**, 235-241 (1996).
- [89] **M. Jupé, M. Lappschies, L. Jensen, K. Starke, and D. Ristau**, Improvement in laser irradiation resistance of fs- dielectric optics using silica mixtures, *Proc. of SPIE*, **6403**, 64031A (2006).

- [90] **N. K. Sahoo and A. P. Shapiro**, Process-Parameter-Dependent Optical and Structural Properties of ZrO<sub>2</sub> MgO Mixed-Composite Films Evaporated from the Solid Solution, *Applied Optics*, **37**, 698-718 (1998).
- [91] **B. J. Pond, J. I. DeBar, C. K. Carniglia, and T. Raj**, Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films, *Appl. Opt.*, **28**, 2800-2805 (1989).
- [92] **H. Sankur, W. J. Gunning, and J. F. DeNatale**, Intrinsic stress and structural properties of mixed composition thin films, *Appl. Opt.*, **27**, 1564-1567 (1988).
- [93] **D. M. Sanders, E. N. Farabaugh, W. S. Hurst, and W. K. Haller**, An Advanced Multi-Chamber System for Preparation of Amorphous Thin Films by Coevaporation and Their Subsequent Characterization by AES, ESCA, SIMS, and ISS, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 1308-1311 (1981).
- [94] **W. J. Gunning, R. L. Hall, F. J. Woodberry, W. H. Southwell, and N. S. Gluck**, Codeposition of continuous composition rugate filters, *Appl. Opt.*, **28**, 2945-2948 (1989).
- [95] **L. Stéphane, S. Hieronim, E. K.-S. Jolanta, M. Ludvik, and C. G. Subhash**, Microstructure of plasma-deposited SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> optical films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, 1200-1207 (2004).
- [96] **I. B. Angelov, A. V. Conta, S. A. Trushin, Z. Major, S. Karsch, F. Krausz, and V. Pervak**, Investigation of the laser-induced damage of dispersive coatings, *Proc. of SPIE*, **8190**, 81900B (2011).
- [97] **L. Jensen, M. Jupé, H. Madebach, H. Ehlers, K. Starke, D. Ristau, W. Riede, P. Allenspacher, and H. Schroeder**, Damage threshold investigations of high power laser optics under atmospheric and vacuum conditions, *Proc. of SPIE*, **6103**, 61030U (2006).
- [98] **T. Raj, L. D. Weaver, S. R. Tuenge, J. S. Price, and K. C. Jungling**, Some recent observations on the properties of UHV-deposited ZrO<sub>2</sub>, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.*, **727**, 171-179 (1986).
- [99] **X. Ling, S. Li, M. Zhou, X. Liu, Y. Zhao, J. Shao, and Z. Fan**, Annealing effect on the laser-induced damage resistance of ZrO<sub>2</sub> films in vacuum, *Applied Optics*, **48**, 5459-5463 (2009).
- [100] **B. E. Newnam and D. H. Gill**, Ultraviolet damage resistance of laser coatings, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.*, **541**, 190-201 (1978).
- [101] **D. Reicher, M. Navarro, R. Sydenstriker, J. Oberling, M. Marquez, J. Villafuerte, A. A. Ogloza, J. Pentony, P. Langston, D. O'Conner, and D. Marrs**, Damage thresholds of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> high reflectors at 1.064  $\mu$ m deposited by pulsed reactive DC magnetron sputtering, *Proc. of SPIE*, **5647**, 26-33 (2005).
- [102] **D. Ristau, H. Schink, F. Mittendorf, J. Akhtar, J. Ebert, and H. Welling**, Laser-induced damage of dielectric systems with gradual interfaces at 1.064  $\mu$ m, *NIST (U.S.) Spec. Publ.*, **775**, 414-426 (1989).
- [103] **P. Gu, X. Liu, and J. Tang**, Damage threshold of (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/SiO<sub>2</sub> reflectors used for XeCl lasers, *Applied Optics*, **32**, 1528-1530 (1993).
- [104] **D. Grosso and P. A. Sermon**, Scandia optical coatings for application at 351 nm, *Thin Solid Films*, **368**, 116-124 (2000).
- [105] **F. Rainer, W. H. Lowdermilk, D. Milan, T. L. Lichtenstein, and C. K. Karniglia**, Scandium oxide coatings for high-power UV laser applications, *Appl. Opt.*, **21**, 3685-3688 (1982).
- [106] **M. Alvisi, M. D. Giulio, S. G. Marrone, M. R. Perrone, M. L. Protopapa, A. Valentini**,

- and L. Vasanelli, HfO<sub>2</sub> films with high laser damage threshold, *Thin Solid Films*, **358**, 250-258 (2000).
- [107] D. Zhang, S. Fan, Y. Zhao, W. Gao, J. Shao, R. Fan, Y. Wang, and Z. Fan, High laserinduced damage threshold HfO<sub>2</sub> films prepared by ion-assisted electron beam evaporation, *Applied Surface Science*, **243**, 232-237 (2005).
- [108] J. B. Oliver, S. Papemov, A. W. Schmid, and J. C. Lambropoulos, Optimization of Laser-Damage Resistance of Evaporated Hafnia Films at 351 nm, *Proc. of SPIE*, **7213**, 72130J (2008).
- [109] H. Krol, L. Gallais, M. Commandre, C. Grezes-Besset, D. Torricini, and G. Lagier, Influence of polishing and cleaning on the laser-induced damage threshold of substrates and coatings at 1064 nm, *Optical Engineering*, **46**, 023402-5 (2007).
- [110] M. Mero, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films, *Physical Review B*, **71**, 115109 (2005).
- [111] C. J. Stolz, D. Ristau, M. Turowski, and H. Blaschke, Thin Film Femtosecond Laser Damage Competition, *Proc. of SPIE*, **7504**, 75040S (2009).
- [112] Z. Liu, S. Chen, P. Ma, Y. Wei, Y. Zheng, F. Pan, H. Liu, and G. Tang, Characterization of 1064nm nanosecond laser induced damage on antireflection coatings grown by atomic layer deposition, *OPTICS EXPRESS*, **20**, 854-863 (2012).
- [113] M. ZHAN, Z. WU, and Z. FAN, Working pressure dependence of properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by electron beam evaporation, *CHIN.PHYS.LETT.*, **25**, 563-565 (2008).
- [114] R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber, and N. Kaiser, A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HfO<sub>2</sub> single layers deposited by reactive evaporation, ionassisted deposition and plasma ion-assisted deposition, *Thin Solid Films*, **410**, 86-93 (2002).
- [115] N. Kaiser, H. Uhlig, U. B. Schallenberg, B. Anton, U. Kaiser, K. Mann, and E. Eva, High damage threshold Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> dielectric coatings for excimer lasers, *Thin Solid Films*, **260**, 86-92 (1995).
- [116] L. O. Jensen, F. Wagner, M.Mende, C. Gouldieff, H. Blaschke, J.-Y. Natoli, and D. Ristau, Defect formation in oxide thin films, *Proc. of SPIE*, **8190**, 81900D (2011).
- [117] M. Mende, L. O. Jensen, H. Ehlers, W. Riggers, H. Blaschke, and D. Ristau, Laser induced damage of pure and mixture material high reflectors for 355nm and 1064nm wavelength, *Proc. of SPIE*, **8168**, 816821 (2011).
- [118] A. L. Patterson, The Scherrer formula for x-ray particle size determination, *Phys. Rev.*, **56**, 978-982 (1939).
- [119] L. Jensen, S. Schrameyer, M. Jupé, H. Blaschke, and D. Ristau, Spotsizedependence of the LIDT from the NIR to the UV, *Proc. of SPIE*, **7504**, 75041E (2009).
- [120] A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mažulė, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré, S. Kičas, and R. Drazdys, Characterization of zirconia- and niobia-silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering, *Appl. Opt.*, **50**, C188-C196 (2011).
- [121] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 87th edition, CRC press, USA (2007).
- [122] C. S. Menoni, E. M. Krous, D. Patel, P. Langston, J. Tollerud, D. N. Nguyen, L. A. Emmert, A. Markosyan, R. Route, M. Fejer, and W. Rudolph, Advances in ion beam sputtered Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for optical interference coatings, *Proc. of SPIE*, **7842**, 784202 (2010).



- [123] **M. Dieckmann**, SPEKTRUM, Thin Film Design Software, Laser Zentrum Hannover e.V. (1990-2012).
- [124] **J. Capoulade, L. Gallais, J.-Y. Natoli, and M. Commandré**, Multiscale analysis of the laser-induced damage threshold in optical coatings, *Appl. Opt.*, **47**, 5272-5280 (2008).
- [125] **S. Papernov, A. Tait, W. Bittle, A. W. Schmid, J. B. Oliver, and P. Kupinski**, Submicrometer-resolution mapping of ultraweak 355-nm absorption in HfO<sub>2</sub> monolayers using photothermal heterodyne imaging, *Proc. of SPIE*, **7842**, 78420A (2010).
- [126] **M. Mero, J. Liu, A. Sabbah, J. Jasapara, K. Starke, D. Ristau, J. K. McIver, and W. Rudolph**, Femtosecond pulse damage and pre-damage behavior of dielectric thin films, *Proc. of SPIE*, **4932**, 202-215 (2003).
- [127] **D. Nguyen, L. A. Emmert, I. V. Cravetchi, M. Mero, and W. Rudolph**, Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> optical coatings with tunable index and their response to intense subpicosecond laser pulse irradiation, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **93**, 261903 (2008).
- [128] **B. Mangote, L. Gallais, M. Commandré, M. Mende, L. Jensen, H. Ehlers, M. Jupé, D. Ristau, A. Melninkaitis, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, S. Kičas, T. Tolenis, and R. Drazdys**, Femtosecond laser damage resistance of oxide and mixture oxide optical coatings, *OPTICS LETTERS*, **37**, 1478-1480 (2012).

# Annexe A. Liste de publications

## Revues internationales à comité de lecture

"Investigation of the distribution of laser damage precursors at 1064 nm, 12 ns on Niobia-Silica and Zirconia-Silica mixtures"

X. Fu, A. Melnikaitis, L. Gallais, S. Kičas, R. Drazdys, V. Sirutkaitis, and M. Commandré

Optics Express, Vol. **20**(23), 26089-26098 (2012).

"Characterization of zirconia– and niobia–silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering"

A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mažulė, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré, S. Kičas and R. Drazdys

Applied Optics, Vol. **50**, No. 9, C188-196, 2011.

## Actes de conférences internationales:

"Measured and simulated nanosecond laser damage probabilities of niobia-silica and zirconia-silica mixtures coatings"

X. Fu, A. Melnikaitis, L. Gallais, S. Kičas, R. Drazdys, V. Sirutkaitis, and M. Commandré

Conférence Laser induced Damage in optical materials, Boulde (Co), USA 2012  
SPIE Vol. 8530, 8530-52.

"Complex study of zirconia-silica and niobia-silica composite coatings produced by ion beam sputtering"

A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mažule, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré, S. Kicas and R. Drazdys

Conference Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulde (Co), USA 2010  
SPIE Vol. **7842**, 784203.

"Three-dimensional multiphysical model for the study of photo-induced thermal effects in laser damage phenomena"

M. Commandré; G. Demésy, X. Fu and L. Gallais

Conference Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulde (Co), USA 2010  
SPIE Vol. 7842, 78420Q.

## Conférences internationales avec comité de sélection

"Nanosecond laser damage of Niobia-Silica and Zirconia-Silica mixtures coatings"

X. Fu, L. Gallais, M. Commandré A. Melninkaitis V. Sirutkaitis, S. Kičas and R. Drazdys

Poster, Frontiers of Optical Coatings, Hangzhou, 2012.

"Optical resistance of ion beam sputtered zirconia/silica and niobia/silica mixture coatings in femtosecond regime"

A. Melninkaitis, J. Mirauskas, M. Jeskevic, V. Sirutkaitis B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré T. Tolenis, S. Kičas and R. Drazdys  
Optical Interference Coatings (OIC), FA6, Tucson, AZ June 6, 2010.

"Experimental and theoretical investigations of nanosecond laser damage on diffractive optics"

R. Burla, X. Fu, F. Wagner, G. Demesy, L. Gallais, J.Y. Natoli, M. Commandré, S. Gautie and S. Tisserand  
8th EOS Topical Meeting on Diffractive Optics 2012 (DO 2012) Delft, Netherlands.

### **Conférence nationale :**

"Caractérisation de mixtures préparées par ion-beam sputtering"

X. Fu, B. Mangote, L. Gallais, M. Zerrad, M. Commandré, A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mazule, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, S. Kicas, R. Drazdys, M. Mende, L. Jensen, H. Ehlers and D. Ristau,

Journée Thématique COUCHES MINCES OPTIQUES organisée par le Club Couches minces optiques de la SFO, Paris, Jeudi 27 janvier 2011.

(<http://www.sfoptique.org/index.php?action=conferences&id=325>)

# Annexe B. Publication Optics Express

Optics Express, Vol. 20(23), 26089-26098 (2012)

## Investigation of the distribution of laser damage precursors at 1064 nm, 12 ns on Niobia-Silica and Zirconia-Silica mixtures

X. Fu,<sup>1</sup> A. Melnikaitis,<sup>2</sup> L. Gallais,<sup>1,\*</sup> S. Kičas,<sup>3</sup> R. Drazdys,<sup>3</sup>  
V. Sirutkaitis,<sup>2</sup> and M. Commandré<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut Fresnel, CNRS, Université d'Aix-Marseille, Ecole Centrale Marseille, Campus de St Jérôme, 13013 Marseille, France*

<sup>2</sup>*Laser Research Center, Vilnius University, Saulėtekio al. 10, 10223 Vilnius, Lithuania*

<sup>3</sup>*State Research Institute for Physical Sciences and Technology, Savanoriu, pr. 231, 02300 Vilnius, Lithuania*

[\\*laurent.gallais@fresnel.fr](mailto:laurent.gallais@fresnel.fr)

**Abstract:** Simple Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> oxide coatings and their mixtures with SiO<sub>2</sub> have been prepared by the Ion Beam Sputtering (IBS) technique. The Laser-Induced Damage of these samples has been studied at 1064 nm, 12 ns. The laser induced damage threshold (LIDT) decreases in both sets of the mixtures with the volumetric fraction of high index material. We find that the nanosecond LIDT of the mixtures is related to the band gap of the material as it has been widely observed in the subpicosecond regime. The laser damage probability curves have been fitted firstly by a statistical approach, i.e. direct calculation of damage precursor density from damage probability and secondly by a thermal model based on absorption of initiator. The distributions of damage precursors versus fluence extracted from these fittings show a good agreement. The thermal model makes it possible to connect damage probability to precursor physical properties. A metallic defect with a maximum radius of 18 nm was proposed to the interpretation. The critical temperature in the laser damage process exhibited a dependence on the band-gap of the material.

©2012 Optical Society of America

**OCIS codes:** (310.0310) Thin films; (140.3330) Laser damage.

---

### References and links

1. H.A. Macleod, “*Thin-Film Optical Filters*,” fourth edition. (CRC Press, USA, 2010).
2. S. Chao, W.H. Wang and C.C. Lee, “Low-loss dielectric mirror with ion-beam-sputtered TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed films,” *Appl. Opt.* **40**, 2177-2182 (2001).
3. B.J. Pond, J.I. DeBar, C. K. Carniglia and T. Raj, “Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films,” *Appl. Opt.* **28**(14), 2800-2805 (1989).

4. S. Papernov and A.W. Schmid, "Correlations between embedded single gold nanoparticles in SiO<sub>2</sub> thin film and nanoscale crater formation induced by pulsed-laser irradiation," *J. of Appl. Phys.* **92**, 5720-5728 (2002).
5. M.D. Feit, A.M. Rubenchik and M. Runkel, "Analysis of bulk DKDP damage distribution, obscuration, and pulse-length dependence," *Proc. of SPIE* **74347**, 383-388 (2001).
6. M. Alvisi, M. Di Giulio, S.G. Marrone, M.R. Perrone, M.L. Protopapa, A. Valentini and L. Vasanelli, "HfO<sub>2</sub> films with high laser damage threshold," *Thin Solid Films* **358**, 250-258 (2000).
7. D.W. Zhang, Y.S. Huang, Z.J. Ni, S.L. Zhuang, J.D. Shao and Z.X. Fan, "Preparation of high laser induced damage threshold antireflection film using interrupted ion assisted deposition," *Opt. Express* **15**, 10753-10760 (2007).
8. T.A. Laurence, J.D. Bude, S. Ly, N. Shen and M.D. Feit, "Extracting the distribution of laser damage precursors on fused silica surfaces for 351 nm, 3 ns laser pulses at high fluences (20-150 J/cm<sup>2</sup>)," *Opt. Express* **20**, 11561 (2012).
9. D. Nguyen, L.A. Emmert, I.V. Cravetchi, M. Mero, W. Rudolph, M. Jupe, M. Lappschies, K. Starke and D. Ristau, "Ti<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> optical coatings with tunable index and their response to intense subpicosecond laser pulse irradiation," *Appl. Phys. Lett.* **93**, 261903 (2008).
10. M. Jupé, L. Jensen, A. Melninkaitis, V. Sirutkaitis and D. Ristau, "Calculations and experimental demonstration of multi-photon absorption governing fs laser-induced damage in titania," *Opt. Express* **17**, 12269-12278 (2009).
11. A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mažulė, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré, S. Kičas and R. Drazdys, "Characterization of zirconia- and niobia-silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering," *Appl. Opt.* **50**, C188-C196 (2011).
12. M. Mende, L. Jensen, H. Ehlers, W. Riggers, H. Blaschke and D. Ristau, "Laser-induced damage of pure and mixture material high reflectors for 355nm and 1064nm wavelength," *Proc. of SPIE* **8168**, 816821 (2011).
13. J. Capoulade, L. Gallais, J.-Y. Natoli and M. Commandré, "Multiscale analysis of the laser-induced damage threshold in optical coatings," *Appl. Opt.* **47**, 5272-5280 (2008).
14. L. Lemaignère, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J. C. Poncetta and H. Bercegol, "An accurate, repeatable, and well characterized measurement of laser damage density of optical materials," *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103105 (2007).
15. L. Jensen, S. Schrameyer, M. Jupé, H. Blaschke and D. Ristau, "Spotsize dependence of the LIDT from the NIR to the UV," *Proc. of SPIE* **7504**, 75041E (2009).
16. M.D. Feit and A.M. Rubenchik, "Implications of nanoabsorber initiators for damage probability curves, pulselength scaling and laser conditioning," *Proc. of SPIE* **5273**, 74-82 (2004).
17. L. Gallais, J. Capoulade, J.Y. Natoli and M. Commandré, "Investigation of nanodefekt properties in optical coatings by coupling measured and simulated laser damage statistics," *J. Appl. Phys.* **104**, 053120 (2008).
18. R.H. Picard, D. Milam and R.A. Bradbury, "Statistical analysis of defect-caused damage in thin films," *Appl. Opt.* **16**, 1563-1571 (1977).
19. J. O. Porteus, and S. C. Seitel, "Absolute onset of optical surface damage using distributed defect ensembles," *Appl. Opt.* **23**, 3796-3805 (1984).
20. J.H. Weaver, D.W. Lynch and C.G. Olson, "Optical properties of niobium from 0.1 to 36.4 eV," *Phys. Rev. B* **7**, 4311-4318 (1973).
21. D. R. Lide, "*Handbook of Chemistry and Physics*," 87th edition. (CRC press, USA 2007).
22. C.W. Carr, H. B. Radousky, A.M. Rubenchik, M. D. Feit and S.G. Demos, "Localized dynamics during laser-induced damage in optical materials," *Phys. Rev. Lett.* **92**, 087401 (2004).

## I. Introduction

For optical interference coatings design requirements, the mixing of two simple materials have the

competence to offer tailored refractive index covering the range between the two materials [1]. The employment of the mixed coatings avoids the discrete layer interfaces and some improvements compared to classical designs have been observed in optical properties such as reduction of the optical losses [2] and residual stress [3]. The high power laser application necessitates the research on the laser irradiation resistance of optical coatings. Efforts are dedicated into the understanding of laser damage effects [4, 5] and the improvement of the laser induced damage threshold (LIDT) [6, 7] by the studying the pure materials in nano and femto second regime. In femtosecond regime the LIDT shows strong band gap dependence. In nanosecond regime, it is well known that laser damage is related to precursors and many studies are devoted to the analysis of density of precursors versus fluence [8]. Few studies are in the subject of mixed coating. The studies of mixed coating carried out in the pico and femtosecond regime [9-11] confirm the band gap dependence of the LIDT values. In nanosecond regime, the LIDT of high reflectors based on multiple layers mixed coating is obtained while no comments relates to the precursors neither to the band gap of the material [12].

In the paper the mixtures of  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  previously characterized in femtosecond regime are studied now in the nanosecond regime in order to establish a relation between the damage threshold and the composition of the mixtures as well as their physical properties especially the band gap. A special interest will be presented in the precursor densities versus fluence. For these purposes LIDT performances of the two sets of mixtures with different compositions were characterized in the nanosecond regime at 1064nm by using a tightly focused laser beam. The laser damage is linked to absorbing defects in the nanosecond regime therefore the damage initiation is localized and probabilistic. For the analysis of distribution of laser damage precursor density, we applied two models, the statistical approach based on a power law distribution of precursors versus fluence, and a thermal model concerning the defect size, complex index and density, critical temperature, thermal conductivity, etc. The distributions of laser damage precursor density from the two models are compared. From the thermal model we extract the critical temperatures by fitting the experimental data and the discussion is made on the relation between the critical temperatures and the band gap of material.

## **II. Experimental details**

### **A. Samples fabrication and properties**

Single layer films of simple  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  oxide and their mixtures  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  were prepared using a modified IBS technique on 1mm thick fused-silica (UV grade KU1 glass) substrates from the same polishing batch. Among the mixtures, the  $\text{SiO}_2$  fraction was varied from approx. 25 to 75% with a step of 25%. We name these samples “low-silica”, “half-silica” and “high-silica” respectively. A detailed description can be found in Ref. [11], the growth conditions of the samples, the LIDT measurement in femtosecond regime as well as the presentations of the non-destructive characterization techniques (Atomic Force Microscopy, Angle-Resolved Scattering, Total Integrated Scattering, X-Ray Diffraction). We have summarized the properties of interest for this paper in the left part of Table 1. The volumetric fractions of the high index materials are estimated by spectrophotometric measurement and effective medium approximation (EMA). The band gap values were determined from absorption spectra by using three different approaches: linear fitting of so-called Tauc ( $E_{gT}$ ) and Cody ( $E_{gC}$ ) plots as well as the inflection point method derived from the Urbach equation ( $E_{gU}$ ), the related precision is about 3% for a given method. The definition of the band gap plays a role of importance in the absolute values. The band gaps based on the Tauc and Cody plots were similar while the last approach resulted in larger values. Whatever the approach the band gap

evolution versus the film composition is the same, we observe an increase of the band gap versus the SiO<sub>2</sub> fraction of the mixture. The stoichiometry deviation (present in the right part of table 1) has been determined by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) with an incident beam diameter of 1.5 mm, the standard error of estimated values does not exceed 2.5%. The results show that most of the films are sub-stoichiometric, except the simple SiO<sub>2</sub>, simple Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and high-silica mixture with ZrO<sub>2</sub>. The stoichiometry deviations are 2% and 6% respectively for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZrO<sub>2</sub> films. For mixtures, the deviations increase with the fraction of high index materials.

## B. Laser damage probability measurements at 1064 nm, 12 ns

In this paper the LIDT in nanosecond regime was studied with a Nd: YAG laser operating in the single longitudinal mode regime (Quantel YG980, wavelength 1064nm, repetition rate 10 Hz, effective pulse duration 12ns). The laser beam was focused into a spot with a diameter of 25.4  $\mu\text{m}$  (taken at  $1/e^2$ ) at the sample surface at the normal incidence, and the coated side facing the incoming beam. A small beam diameter has been chosen to be as close as possible to intrinsic damage conditions. The damage detection was based on an image acquisition system and algorithm that compares the images before and after irradiation. A detailed presentation of the experimental set-up and the automatic procedure can be found in Ref. [13]. The damage probability was obtained with a 1 on 1 mode. The probability curve was plotted with 20 different fluencies and 50 sites were tested at each fluence. LIDT is defined as the maximum fluence with zero damage probability. The damage thresholds that we report are then representative of these test conditions, with an objective of making comparative studies of the intrinsic behavior of the mixtures, it is why we choose a small beam diameter about 25  $\mu\text{m}$ . For applications and when functional LIDT is needed, other kinds of measurement procedure such as the damage thresholds under multiple shots or with the total surface of the sample tested (raster scan procedure [14]) are more appropriated.

**Table 1. Summary of the properties of interest of the films**

Sample	SiO <sub>2</sub> volumetric fraction (%)	n <sub>1064</sub>	Thick- ness (nm)	Band gap (eV) E <sub>gT</sub> /E <sub>gU</sub>	LIDT at 530fs, 1030nm (J/cm <sup>2</sup> )	LIDT at 12ns, 1064nm (J/cm <sup>2</sup> )	Stoichiometry deviation(%) ( $\pm 2.5\%$ )
Simple Oxides							Simple Oxides
SiO <sub>2</sub>	-	1.48	1090	7.5/-	6.0	300.6	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	2.23	717	3.46/3.92	1.1	10.9	-2
ZrO <sub>2</sub>	-	2.09	759	4.74/5.29	2.4	27.5	-6
Mixed Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / SiO <sub>2</sub>							Mixed Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / SiO <sub>2</sub>
High-silica	66.4	1.71	939	3.94/4.80	3.0	81.0	-6
Half-silica	39.6	1.92	838	3.74/4.37	2.0	28.2	-7
Low-silica	20.6	2.07	773	3.61/4.18	1.5	19.3	-11
Mixed ZrO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>							Mixed ZrO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub>
High-silica	70.8	1.66	970	5.38/-	4.5	125	+1
Half-silica	47.7	1.81	885	5.18/5.99	3.6	80	-1
Low-silica	24.8	1.96	811	4.94/5.61	2.9	55	-15

## III. Results

### A. Damage thresholds

The results of LIDT (1064 nm, 12 ns) are given in the table 1 at right. In Fig. 1(a) the LIDT evolution for two sets of samples (ZrO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) is plotted versus the volumetric fraction of the high index material. We note that the simple SiO<sub>2</sub> film has the best performance in the damage resistance measurement. We observe that the increase concentration in the mixture of the high refractive index materials ZrO<sub>2</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> results in continuously decreasing damage threshold. The LIDT of simple SiO<sub>2</sub> is as high as 300 J/cm<sup>2</sup> while the LIDT of simple Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is found 11 J/cm<sup>2</sup>. The reported high LIDT value of simple SiO<sub>2</sub> is related to the spotsize dependence [15] for laser beam size smaller than

100  $\mu\text{m}$ . The simple oxide  $\text{ZrO}_2$  has a better damage resistance than the simple  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . This is still true for the associated mixtures. For the sake of comparison we plot on the same figure the LIDT evolution in the femtosecond regime [11] which shows a similar behavior. In Fig. 1(b) we have plotted LIDT values versus band gap determined by the linear fitting of Tauc plot. The LIDT is clearly related to the band gap in the nanosecond regime as it has been observed for subpicosecond pulses. This can seem surprising if we consider that the nanosecond damage is initiated by defects. Firstly it is well known that the presence of defects in an insulating material can be associated to electronic levels in the forbidden band which can modify the band gap. In the case of oxides mixture, the nanosecond damage precursors could have this kind of behavior. Secondly our measurements were performed for small beam and in this case the LIDT values are close to the intrinsic ones.

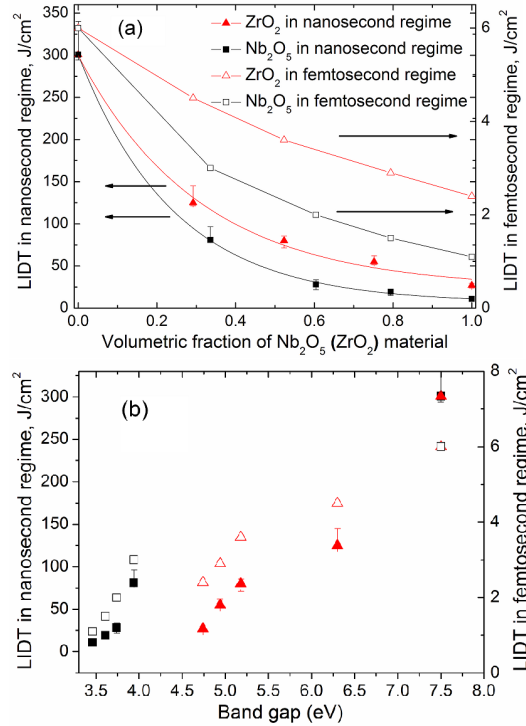


Fig. 1. Damage thresholds of  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$   $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  mixtures. (a) Damage thresholds versus the volumetric fraction of high index material obtained at 1064nm, 12 ns, 1 on 1 mode (left scale, solid symbols). For the sake of comparison we plot the damage thresholds mentioned in Ref. [11] at 530 fs, 1030nm (right scale, open symbols), the solid curves are drawn to show their evolution tendencies. (b) Damage thresholds versus the band gap of the material with the same symbols.

## B. Laser damage probability curves

The evolution of the probability curves with the mixture composition is shown in Fig 2. The experimental data are plotted with error bars. Both sets of the curves reveal that the sample of higher  $\text{SiO}_2$  composition is more stable and has a smaller probability to initiate damage. Thus in those having higher  $\text{SiO}_2$  fraction, a higher fluence is required to attain 100% probability, for example, 60  $\text{J/cm}^2$  for simple  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  film, 130  $\text{J/cm}^2$  for low-silica mixture and 170  $\text{J/cm}^2$  for half-silica mixture. The experimental data are fitted thanks to two models, firstly a statistical approach, i.e. direct calculation of damage precursor densities from damage probabilities [8, 14], and secondly a thermal model based on absorption of initiators [16, 17]. We will detail these models and the fitting method used in the paper in the following section IV. The fitting results and especially the distributions of defect densities versus



fluence are discussed in section IV.

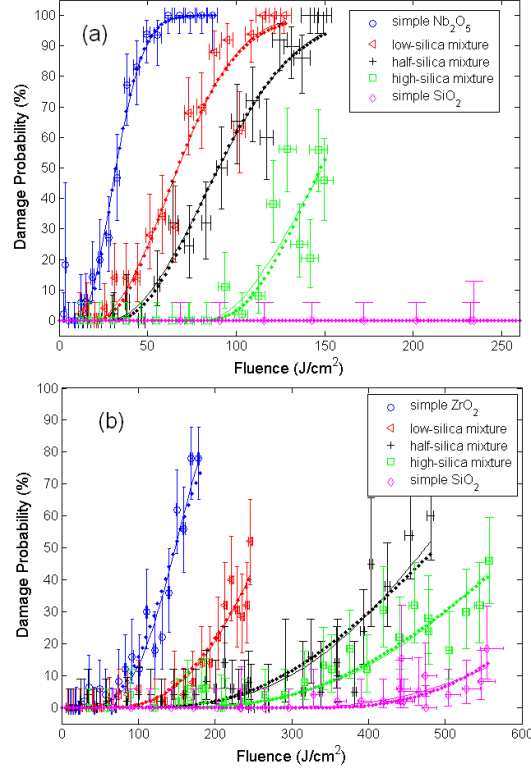


Fig. 2. LIDT Performances of two sets of mixtures: (a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (b)  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . The probability curves are fitted by the statistical approach (dot line) and the thermal model (solid line).

### Damage morphologies

The morphologies of damage areas were obtained by a Nomarski microscope. Some typical images are presented in Fig. 3.

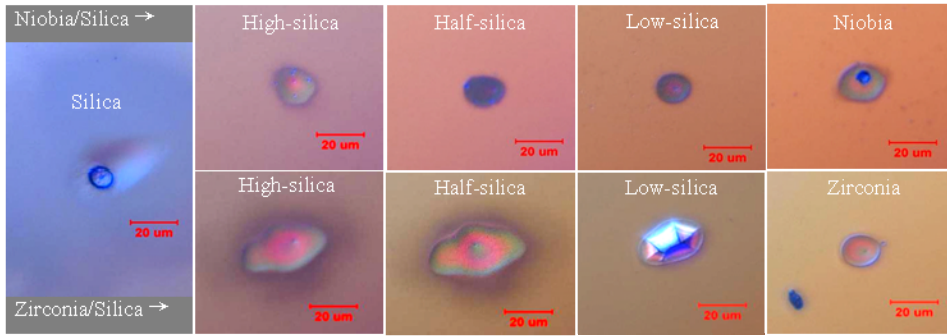


Fig. 3. The morphology of damages in single layer coatings induced by nanosecond laser pulses with a diameter of  $25.4 \mu\text{m}$  at  $1/e^2$ : (top)  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (bottom)  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ .

As a small laser beam was used, we note that all the damage spots consist of a burned region with one melted dot in the center, this fact ensures the feasibility of evaluation of the damage precursor density from damage probability. In the case of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and its mixtures, with the reduction of the silica fraction, the irradiated region becomes rough and the melted dot become remarkable. For the samples of  $\text{ZrO}_2$  and its mixtures, we observe delamination effects in the damage zone and a crater in the simple  $\text{ZrO}_2$

film.

#### IV. Discussion

As it has been mentioned above, up to now there is a lack of LIDT data about the laser damage resistance performance of metal oxide mixtures in the nanosecond regime and its appropriate comparison to classical oxide materials. In this section analysis of obtained data is performed.

The process of IBS co-deposition of oxides from two metallic targets under a reactive partial pressure can lead to some defects in the films that act as damage precursors and decrease the LIDT. We firstly present the statistical approach of damage precursor density from the probability curves based on a power law distribution of precursors versus fluence. Then the thermal model is applied to study from a fundamental point of view the influence of defects (size, density and nature), and their environment (optical and thermal properties of the films) on the laser damage resistance. The damage precursor densities are obtained and the comparison is conducted.

##### A. Models

###### a. Statistical approach model

The damage probability adheres to a Poisson distribution [18] and has a dependency to the damage precursor density  $D(F)$ ,

$$P(F, S) = 1 - \exp(-D(F) \cdot S) \quad (1)$$

where  $D(F)$  is the number of defects per unit of surface and  $S$  is the surface of the region where the fluence is greater than the threshold fluence  $F_{th}$ .

With an assumption that no precursor exists at the fluence below the threshold  $F_{th}$ , this damage precursor density  $D(F)$  could be estimated for higher fluences by a power law [19],

$$D(F) = \alpha(F - F_{th})^\beta \quad (2)$$

Where  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $F_{th}$  are fitting parameters.

Given the Gaussian effective area and the damage probability curve from the experiment,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $F_{th}$  are then determined by a least squares fitting. The result will be discussed in terms of precursor density distribution in section D. The main limitation of this approach is the absence of any information on the nature of precursors and the material. However it is interesting to relate these natures to the laser damage phenomena.

###### b. Thermal model

Based on the assumption that coatings contain some absorbing defects, we use a model considering initiation of damage by the photo-induced thermal effect. This model is briefly described here in order to identify the parameters of interest, however a detailed description can be found in Ref. [16] and [17].

The potential defects are considered to be either dielectric or metallic particles embedded in the coating, characterized by their complex index  $n' + i \cdot n''$ . The absorbed power is calculated with the Mie theory as a function of the particle size (an example of such a calculation is given in Fig. 4). The temperature increase of the surrounding medium caused by heat transfer can be estimated with classical heat diffusion calculations [16]. Assuming that the damage occurs while the temperature reaches a critical point  $T_c$ , we obtain the critical fluence i.e. the fluence that can induce damage as a function of defect size  $R$  (see for instance Fig. 5). A size distribution of defects is needed and we employed a power law [16]:

$$\rho(R) = A / R^p \quad (3)$$

where  $p$  and  $A$  are fitting parameters. Then  $D(F)$  will be given by

$$D(F) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \rho(R) dR \quad (4)$$

$R_{\max}$  and  $R_{\min}$  are the boundaries of the integral domain defined in Fig. 5 by the fluences from the laser damage threshold  $F_{th}$  to  $F$ . The damage probability is calculated in the same way by the Eq.(1). The advantage of this model is to give information on the potential nature and the size of the defect, and to allow a more physical insight of the damage mechanisms.

## B. Initiating defects

The supplementary tests of the coating atomic structure by using Rutherford Backscattering Spectroscopy, indicates an incomplete oxidation of the mixture films (Table 1). Thus metallic particles (coming from the metallic target) and off-stoichiometric oxide clusters can be considered as reasonable sources of absorption, and therefore damage, in the films. We will then consider these two potential sources and try to estimate with the thermal model if these defects can be responsible for damage, and what should be their size and absorption.

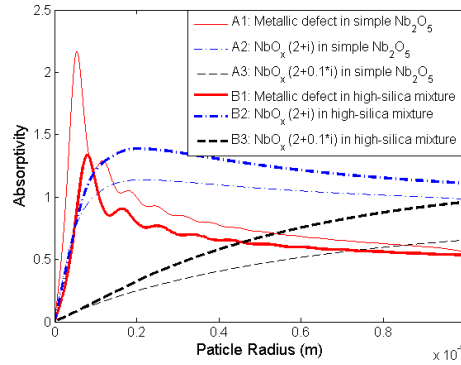


Fig. 4. Absorptivity of defects with different complex index versus defect size. A and B represent the different media simple,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (A) and its high-silica mixture (B); the numbers represent the type of defect, metallic defect with  $n=1.5+5 \cdot i$  (No.1),  $\text{NbO}_x$  with  $n=2+i$  (No.2),  $\text{NbO}_x$  with  $n=2+0.1 \cdot i$  (No.3).

The damage process is initiated by the absorption of laser energy. As said previously we have considered for this discussion two potential candidates: metallic inclusion with a strong absorbing capacity and off-stoichiometric oxide mixture particles with a weaker absorbing capacity noted as  $\text{NbO}_x$  or  $\text{ZrO}_x$ .

By utilizing Mie theory the absorptivity was calculated on the different types of initiators embedded in the coatings. The absorptivity is defined as  $a=\sigma/(\pi R^2)$ , where  $\sigma$  is the absorption cross section and  $R$  the particle radius. For illustration we detail an example of calculation of absorptivity in Fig. 4. The two considered mediums are  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (A1, A2, A3) drawn with thin lines and its high-silica mixture (B1, B2, B3) plotted with thick lines. The three types of initiator under consideration are the metallic inclusion with complex index of  $1.5+5 \cdot i$  (A1, B1) which is the value of metallic niobium at 1064 nm [20], and  $\text{NbO}_x$  inclusions with two complex index of  $2+i$  (A2, B2) and  $2+0.1 \cdot i$  (A3, B3), where the different extinction coefficients were chosen to distinguish the different absorbing capacities.

We see that whatever the medium, the absorptivity of a metallic inclusion (curves A1, B1) presents a peak (which can be as high as 2.2 when embedded in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and 1.3 in its high-silica mixture) for small particle radius, while the  $\text{NbO}_x$  with an extinction coefficient of 0.1 has a continuously increasing absorbing capacity with the particle size (curves A3, B3). The  $\text{NbO}_x$  with an extinction coefficient of 1 presents a high absorbing capacity for the particle radius larger than 100 nm (curves A2, B2). Depending on the metallic or dielectric nature of the defect, we then see clearly that different sizes of defect will be critical. This is illustrated in Fig. 5 where we have plotted the critical fluences versus the partial radius. The critical fluences duplicate the variation law of the absorptivity curves but in an inverse order. We note that there is a minimum for every curve which corresponds to the most dangerous absorber size. For example, the most dangerous inclusion size is 61 nm for the metallic defect in the simple  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  film corresponding to a critical fluence of  $0.07 \text{ J/cm}^2$ , 85 nm for the metallic defect in the high-silica mixture with a critical fluence of  $0.09 \text{ J/cm}^2$ , 121 nm for the  $\text{NbO}_x$  (2+i) defect in both films where the critical fluence is  $0.1 \text{ J/cm}^2$ . For the  $\text{NbO}_x$  (2+0.1\*i) defect, these sizes come up to 218 nm and 267 nm owning the critical fluences of 0.62 and  $0.5 \text{ J/cm}^2$  respectively. By comparing these values of the critical fluence to the LIDT of our work which varies from 11 to  $300 \text{ J/cm}^2$  (see Fig. 1), we can say that the defects are present in the films with sizes smaller than their most dangerous size. Thus we only use the left part of the theses curves in our case. At this level it is not possible to discriminate which between metallic or dielectric precursors can be involved in damage initiation.

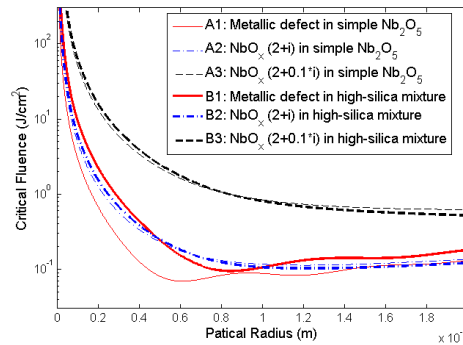


Fig. 5. Critical fluence calculated for metallic and  $\text{NbO}_x$  defects in simple  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and its high-silica mixture.

### C. Fitting method

Many parameters are involved in the calculation of the damage probability thanks to the thermal model. Firstly we have the parameters related to the absorbing defect, real and imaginary parts of the complex index, defect density distribution versus radius ( $A$ ,  $p$ ,  $R_{min}$ ,  $R_{max}$ ), also mass density and heat capacity. Secondly the parameters related to the matrix film, thermal conductivity and refractive index and thirdly the critical temperature. As most of these parameters remain unknown and could hardly be measured, we make some reasonable simplifications to reduce the fitting parameters. We assume that the defects in the simple materials and their mixtures own the same characteristics (complex index, size distribution) related to the deposition method and conditions. The mass density and heat capacity have a negligible influence in their variation domain, they are fixed at  $8570 \text{ kg/m}^3$  and  $265 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for the whole set of probability curves. The thermal conductivity is  $1.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for the fused silica at 273 K and  $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for  $\text{ZrO}_2$  at 373 K [21], since the values for the thin films tested in this paper are unknown, we keep the thermal conductivity  $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  for all the samples.

With the assumptions above, we are able to evaluate the critical temperatures of each sample from

its LIDT value. Comparing the different critical fluences at the same particle radius in the left part of Fig. 5, we note that only the metallic defect can generate a large difference between the critical fluences, this performance coincides with the experimental results in Fig. 1. Consequently a type of metallic defect with a complex index of  $0.3+6\cdot i$  and with its sizes under 18 nm as an example is considered as the laser damage precursor for all the samples, simple oxides and their mixtures. The critical temperatures are obtained based on this kind of precursor.

The probability curves are fitted afterwards with both the thermal method given in the previous paragraph (same kind of defect and maximum size for all the samples) and the statistical approach. The fittings follow the method of least square and the fitting quality is evaluated by a minimized sum of squares, noted as  $S$  in following.

#### **D. Damage precursor density**

The fitting results by the statistical approach (dot line) and the thermal model (solid line) are shown in Fig. 2. The fitted curves by the two methods nearly overlap with an average  $S$  value of  $3.0\times 10^{-3}$  for the statistical approach and  $2.7\times 10^{-3}$  for the thermal model. Moreover the fitted curves show a good agreement according to the distribution of damage precursor density versus fluence  $D(F)$ .

The damage precursor densities estimated by both models are presented in Fig. 6 for all the samples. The results by the two methods appear closed. The disagreement in simple  $\text{SiO}_2$  sample may be attributed to the lack of data in the large probability region. For each sample the density distribution begins at the damage threshold of the sample, we see a rapid increase at fluences nearby the threshold and this increase slows down with the continuous rise of the fluence. The damage precursor density locates from 0 at the threshold and up to  $10^7/\text{cm}^2$  at the fluence with 100% damage probability. These orders of magnitude are comparable to the values presented by Laurence et al on fused silica surface at high fluences[8]. Comparing to the mixture of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , few precursors are found in the mixture of  $\text{ZrO}_2$ , their curves are closer to the simple  $\text{SiO}_2$  curve.

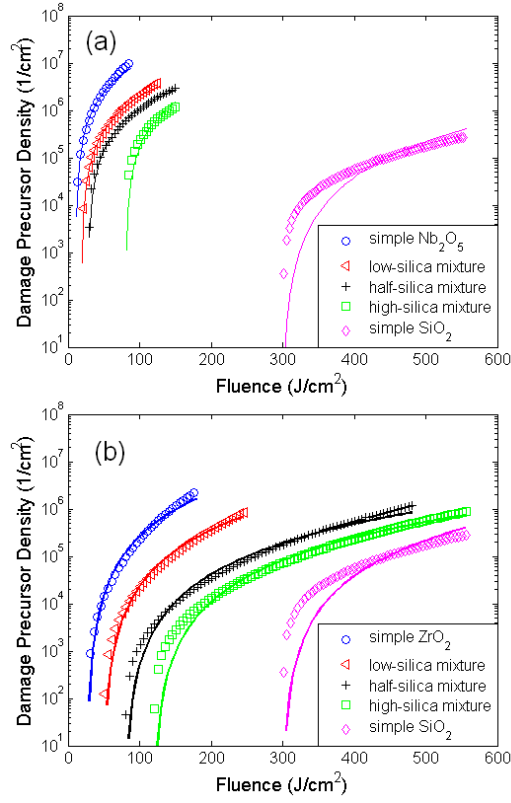


Fig. 6. Distribution versus fluence of damage precursor densities for the two sets of mixtures obtained by the statistical approach (solid line) and the thermal model (symbols): (a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  (b)  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ .

### E. Critical temperature versus band gap

The critical temperatures for each sample are calculated from the LIDT values. The expected order of magnitude is of several thousand degrees, depending on which mechanism is responsible for laser damage. The critical temperatures of the tested samples are summarized versus the band gap in Fig. 7. Band gap dependence is found in those critical temperatures. The simple  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and its mixtures with band gaps up to 3.94 eV ( $E_{gT}$ ), their critical temperatures remain low and vary from 2000 to 5000 K, while for the set of  $\text{ZrO}_2$  samples with band gaps from 4.74 eV to 5.38 eV ( $E_{gT}$ ), the critical temperatures are between 3800 and 6700 K. The critical temperature of simple  $\text{SiO}_2$  with a band gap of 7.54 eV is obtained about 11000 K. It is interesting to compare these values to plasma temperatures measured by C. W. Carr et al at 1064 nm, 3 ns in several optical materials of different band gaps (see Fig. 7) [22]. The plasma temperature is dependent on the band gap of the material which can be attributed to the large energy needed to liberate an electron in a wider gap material. We observe at 1064 nm that the critical temperatures of simple materials and their mixtures well continue the trend of the plasma temperatures, this could indicate that the critical temperature in the studied mixtures may be related to the plasma temperature.

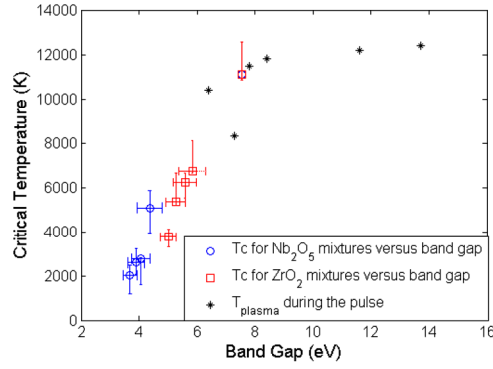


Fig. 7. Critical Temperatures extracted from fitting and Comparison with measured plasma temperatures from Ref. [22].

## V. Conclusions

Both ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> mixtures as well as the simple oxide material coatings were prepared and characterized in terms of damage behavior. The results of the nanosecond LIDT have been reported as a function of the mixture composition and the band gap. The LIDT decreases in both sets of the mixtures with the volumetric fraction of high index material. We find that the nanosecond LIDT of the mixtures is related to the band gap of the material as it has been widely observed in the subpicosecond regime. The damage probability curves have been fitted firstly by a statistical model where the precursor density is proposed to follow a power law versus fluence. Then they were studied by a thermal model based on the photo-induced thermal effect. The thermal model permits to relate the damage probability with the physical properties of mixture and initiating defects. Analysis of RBS has shown an incomplete oxidation of the materials which indicates that metallic or off-stoichiometric oxide defects are candidates as precursors. The influence of these defect types in different mixtures was discussed. We found that only metallic defects with high absorption can explain experimental results. A type of metallic defect with a complex index of  $0.3+6\cdot i$  and a maximum radius of 18 nm offered a good interpretation to the performance of damage probability for the whole set of samples. Damage precursor density was estimated by both models, the results show a good agreement between the two models. In addition, a density range up to  $10^7$  /cm<sup>2</sup> was comparable to the recent reported results for fused silica surface at high fluences. The critical temperatures of both simple materials and mixtures were estimated and thus band gap dependence was obtained. A good agreement was observed with the evolution of plasma temperatures from the literature, this could indicate that the critical temperature in the studied mixtures may be related to the plasma temperature.

## Acknowledgements

We acknowledge financial support from Lithuanian Agency for Science, Innovation and Technology grant EIGULYS (Project Nr.31V-140) as well as the Lithuanian French Program Gilibert (the Lithuanian Science Council and the French Foreign Ministry).

## Résumé

---

Le phénomène de l'endommagement laser en régime nanoseconde à  $\lambda=1064$  nm est étudié dans des couches minces de mélanges d'oxydes métalliques (Zr, Nb, Hf, Al, Sc) et de silice déposées par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) ainsi que dans des composants multicouches microstructurés. L'intérêt est focalisé sur la métrologie des seuils d'endommagement et sur la compréhension des mécanismes d'initiation, l'objectif in fine étant le développement de composants à haute tenue au flux. Nous montrons que le seuil d'endommagement nanoseconde des mixtures croît avec la fraction volumique de silice et avec la largeur de bande interdite comme en régime femtoseconde. Or aux échelles nanosecondes l'endommagement s'initie sur des défauts (précurseurs) absorbants de taille nanométrique : la distribution du champ et des pertes électromagnétiques dans l'empilement du fait de ces défauts, puis les effets thermiques photo-induits jouent un rôle majeur. La théorie de Mie ainsi qu'une méthode basée sur les éléments finis (FEM) sont utilisées pour calculer l'absorptivité du défaut et un modèle de diffusion de la chaleur permet le calcul de la distribution de température photo-induite. On montre qu'une température critique  $T_c$  dépendante de la largeur de bande interdite permet de décrire l'évolution des seuils. La dépendance de  $T_c$  avec le gap est comparable à celle de la température du plasma trouvée dans la littérature. Un modèle statistique permet enfin de calculer la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence. Les courbes théoriques et expérimentales sont comparées, ce qui permet d'identifier les précurseurs comme des défauts à très forte absorptivité (type métallique) de taille de 5 à 20 nm.

**Mots clés :** Endommagement laser, impulsions nanoseconde, couches minces, mixtures, bande interdite, température critique, densité de précurseurs.

The phenomenon of nanosecond laser damage at  $\lambda = 1064$  nm is studied in mixed thin films of metallic oxides ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) and silica deposited by ion beam sputtering (IBS) as well as in multilayer microstructured components. The interest is established on the damage threshold metrology and the understanding of the mechanisms of damage initiation, the objective is to develop optical components of high laser resistance. We show that the damage threshold of mixtures in nanosecond regime increases with the volume fraction of silica and the bandgap as been seen in femtosecond regime. Nevertheless in nanosecond regime laser damage is initiated by nanoscale absorbing defects (precursors): the electromagnetic field distribution and losses in the thin films due to these defects, then the photo-induced thermal effects play a major role. Mie theory and a method based on the finite element method (FEM) are used to calculate the defect absorptivity and a heat diffusion model allows calculating the distribution of photo-induced temperature. We show that the critical temperature  $T_c$  dependent on band gap can be used to describe the evolution of thresholds. The band gap dependence of  $T_c$  is comparable to that of the plasma temperature found in the literature. A statistical model is capable of calculating the probability of damage versus fluences (energy density). Theoretical and experimental curves are compared, from which we can identify the precursors of very high absorptivity (metallic type) with sizes between 5 and 20 nm.

**Key words:** Laser damage, nanosecond pulse, thin film, mixtures, band gap, critical temperature, density of precursors.